

Л.Жирифалько

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

В книге в ясной и доступной форме излагаются основы статистической физики кристаллов. В ней дано ставшее уже классическим описание статистики и кинетики электронной и фононной подсистем кристалла. Кроме того, почти половина объема книги посвящена статистике и диффузионной кинетике точечных дефектов кристаллической решетки.

Книгу отличает целевой замысел: автор последовательно отбирает именно те проблемы, при решении которых сила статистического метода проявляется наиболее отчетливо. При этом основное внимание уделяется наиболее простым моделям, позволяющим донести результат теории до числа и вскрыть физический смысл как исходных предпосылок модели, так и полученных результатов.

Книга предназначена для физиков, инженеров, химиков, работающих в области физики и химии твердого тела, материаловедения и смежных дисциплинах; ее можно также рекомендовать в качестве учебного пособия студентам, изучающим теорию твердого тела.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Вступительная статья	5
I. Квантовые кристаллы	6
II. Статистическое описание дислокационной структуры кристаллов	16
Литература	29
Предисловие автора	31
Глава 1. Принципы статистической механики	33
§ 1. Определение состояния	33
§ 2. Термодинамическое состояние	33
§ 3. Микроскопическое механическое состояние	35
§ 4. Цель статистико-механического подхода	35
§ 5. Ансамбли	38
§ 6. Средние по ансамблю	40
§ 7. Наиболее вероятное распределение для канонического ансамбля	42
§ 8. Канонический ансамбль и термодинамика	45
§ 9. Большой канонический ансамбль	53
§ 10. Ансамбль постоянного давления	58
§ 11. Флуктуации энергии	59
§ 12. Статистическая энтропия	61
§ 13. Статистика частиц	65
А. Случай Ферми — Дирака	68
Б. Случай Бозе — Эйнштейна	69
В. Случай Максвелла — Больцмана	69
§ 14. Статистика частиц и термодинамика	71
§ 15. Идеальный газ	73
§ 16. Большой канонический ансамбль и статистика частиц	79
§ 17. Квазиклассическое приближение	81
Глава 2. Статистическая термодинамика простых кристаллов	87

§ 1. Гармоническая модель	87
§ 2. Одномерные волны и разложение по нормальным колебаниям (модам)	88
§ 3. Статистическая сумма и свободная энергия кристалла в гармоническом приближении	97
§ 4. Общие выражения для теплоемкости	100
§ 5. Приближение Эйнштейна	103
§ 6. Суперпозиция эйнштейновских осцилляторов	105
§ 7. Модель Дебая	105
§ 8. Энергия Дебая и теплоемкость	110
§ 9. Соотношение между характеристическими температурами Эйнштейна и Дебая	114
§ 10. Сравнение теории Дебая с экспериментом	116
§ 11. Уравнение состояния	119
§ 12. Теплоемкость при постоянном давлении	125
§ 13. Теория Дебая и гипотеза Грюнайзена	125
§ 14. Колебательная ангармоничность	127
§ 15. Газ фононов	128
Глава 3. Теория свободных электронов	132
§ 1. Свободные электроны в металлах	132
§ 2. Выбор статистики для электронного газа	134
§ 3. Распределение свободных электронов	135
§ 4. Термодинамические свойства ферми-газа	142
§ 5. Электронная теплоемкость в металлах	146
§ 6. Уравнение состояния газа свободных электронов	148
§ 7. Теория Томаса — Ферми для поля точечного заряда	151
§ 8. Зонная теория и электроны в твердых телах	155
§ 9. Примесные уровни в полупроводниках	160
§ 10. Распределение электронов в собственных полупроводниках	161
§ 11. Статистика электронов в примесных полупроводниках	165
§ 12. Законы действующих масс для примесных полупроводников	169
§ 13. Связь между уровнем Ферми и концентрацией примесей	172
Глава 4. Статистико-кинетическая теория переноса электронов	175
§ 1. Свободные электроны во внешних полях и при наличии градиента температуры	175
§ 2. Статистико-кинетический метод	178
§ 3. Кинетическое уравнение Больцмана	181
§ 4. Формальное определение потоков	185
§ 5. Электропроводность	186
§ 6. Теплопроводность и закон Видемана — Франца	189
§ 7. Изотермический эффект Холла	193
§ 8. Электропроводность в полупроводниках с собственной проводимостью	196
Глава 5. Упорядочивающиеся сплавы	202
§ 1. Упорядочивающиеся структуры	202
§ 2. Переход порядок — беспорядок	203

§ 3. Описание степени порядка	205
§ 4. Статистическая сумма упорядочивающихся систем	210
§ 5. Метод Кирквуда	214
§ 6. Приближение Брэгга — Вильямса	218
§ 7. Приближение, учитывающее второй момент	226
§ 8. Квазихимическое приближение	230
Глава 6. Вакансии и междоузельные атомы в моноатомных кристаллах	236
§ 1. Введение и выбор ансамбля	236
§ 2. Концентрация вакансий	238
§ 3. Термодинамический потенциал кристалла	241
§ 4. Вакансии и термодинамические функции	245
§ 5. Функции, характеризующие образование вакансий	249
§ 6. Вакансии, бивакансии и междоузельные атомы	256
§ 7. Некоторые числовые результаты	262
Глава 7. Точечные дефекты в разбавленных сплавах	267
§ 1. Общие замечания и введение	267
§ 2. Статистический вес дефектов замещения	272
§ 3. Концентрация дефектов замещения	279
§ 4. Равновесие точечных дефектов замещения внутри кристалла	285
§ 5. Остаточное сопротивление закаленных разбавленных бинарных сплавов	287
§ 6. Общая теория, включающая междоузельные дефекты и дефекты смешанного типа	291
§ 7. Термодинамические свойства разбавленного сплава	295
Глава 8. Миграция атомов в простых кристаллах	299
§ 1. Эмпирические законы диффузии	299
§ 2. Вероятность перемещения атома и законы Фика	302
§ 3. Скачки атомов по решетке и коэффициент диффузии	305
§ 4. Вычисление частоты атомных скачков в одномерной модели	309
§ 5. Вычисление частоты атомных скачков в рамках теории многих тел	313
§ 6. Коэффициент диффузии	322
Глава 9. Дефекты и диффузия в упорядочивающихся сплавах	324
§ 1. Кинетические процессы в упорядочивающихся сплавах	324
§ 2. Описание порядка в сплаве, содержащем вакансии	325
§ 3. Средняя концентрация вакансий в сплаве AB	328
§ 4. Частота скачков атомов по решетке в сплаве AB	331
§ 5. Коэффициент диффузии в β -латуни	335
Приложение I. Комбинаторные задачи в статистической механике	341
А. Статистика ансамблей	341
Б. Статистика Максвелла — Больцмана	342
В. Статистика Ферми — Дирака	343
Г. Статистика Бозе — Эйнштейна	343
Приложение II. Метод неопределенных множителей	345
Приложение III. Приближение Стирлинга	348
Приложение IV. Суммы и интегралы	350

Приложение V. Фермиевские интегралы	355
Приложение VI. Ферромагнетизм и переходы типа порядок — беспорядок	359
Приложение VII. Функции Эйнштейна	361
Приложение VIII. Дебаевские функции энергии и теплоемкости	365
Литература	373
Предметный указатель	376

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Активность примеси абсолютная 281	— — энтропия 246
Ангармоничность колебательная 127	Вакансий вклад в коэффициент теплового расширения 264
Ансамблей статистика 341	— — полный в коэффициент сжимаемости 265
Ансамбли 38, 39	— концентрация 238, 239, 263, 283, 284, 286
Ансамбль канонический 38, 51, 55	— — средняя в сплаве <i>AB</i> 328
— — большой 38, 53	Вакантных узлов концентрация 284, 286
— — — и статистика частиц 79—81	Вектор волновой 139
— — — и термодинамика 45—53	Векторы решетки базисные 96
— — — наиболее вероятное распределение 42	— — обратной 96
— микроканонический 38	Вероятность перемещения атома 302
— постоянного давления 58, 59, 237	Волны одномерные 88—97
Атома междуузельного термодинамический потенциал миграции 320	Время релаксации характерное 183
Атом мигрирующий 309	Газ идеальный 73
Атомных скачков вычисление частоты в одномерной модели 309	— фоонов 128
— — — — — рамках теории многих тел 313	Гипотеза Грюнайзена 125—127
— — по решетке в сплаве <i>AB</i> частота 331—335	— о равенстве априорных вероятностей 42
Атомы междуузельные 257—260	Градиент температуры 175
Бивакансии 256—260	График Аррениуса 249, 256
Бивакансий вклад в коэффициент сжимаемости 265	Дефектов замещения концентрация 279—285
— концентрация 265, 283, 285, 286	— — точечных равновесие внутри кристалла 285
Вакансии 236, 245, 256—259	— — точечных вклад в коэффициент теплового расширения 265
— образования внутренняя энергия 246	— — — — — теплоемкость 265
— — объем 246	— — потенциалы образования 292
— — потенциал 240	— — — связи 292
— — теплоемкость при постоянном давлении 246	Дефекты в упорядочивающихся сплавах 324—347
— — — — — объеме 246	— замещения 270
— — — — — энтальпия 246	— междуузельные 270, 291
	— смешанные 270, 291

- точечные в разбавленных сплавах 267—298
- Дислокационная структура кристалла германия 22, 23
- — — меди 26, 27
- Дислокационной структуры кристаллов статистическое описание 16—29
- Диффузия в упорядочивающихся сплавах 324—347
- по вакансиям 308
- — — междоузлиям 308
- Диэлектрик 158, 159
- Доноры 161
- Дырка 157, 160
- Закон Видемана — Франца 189, 193
- распределения Максвелла — Больцмана 66, 67, 69
- Законы действующих масс 169
- диффузии эмпирические 299
- Фика 302, 304
- Зон образование 157
- Зона валентная 158, 169
- запрещенная 156, 157
- проводимости 157, 169
- Изотермическая сжимаемость 51
- Ионизация слабая 172, 173
- Квазиклассическое приближение 81
- Квантовые кристаллы 6—16
- Кинетические процессы в упорядочивающихся сплавах 324, 325
- Комплекс (квантовое состояние всего ансамбля) 40
- Комплексов вакансия — примесь концентрация 282, 283, 285, 286
- Конфигурационная статистическая сумма 85
- энергия 218
- энтропия 218
- Концентрация бивакансий 265, 283, 285, 286
- вакансий 238, 239, 263, 283, 284, 286
- вакантных узлов 284, 286
- дефектов замещения 279—285
- комплексов вакансия — примесь 282, 283, 285, 296
- примесных пар 283, 286
- Коэффициент диффузии в *p*-латуни 335—340
- сжимаемости 246—248
- теплового расширения 51, 245—248
- теплопроводности 192
- Холла 196
- — — в случае проводимости дырочной 201
- — — — — электронной 201
- Коэффициенты диффузии 299, 300, 304, 305, 308, 322, 323
- — — — — главные 301
- кинетические 186
- Кристаллов простых статистическая термодинамика 87—131
- Критическая температура разупорядочения 234
- Масса электронная 133, 147
- Междоузельного атома термодинамический потенциал миграции 320
- Междоузельные атомы 257—260
- Метод Кирквуда 214
- Лидьярда — Ховарда 273, 274, 278, 279
- неопределенных множителей Лагранжа 345—347
- статистико-кинетический 178—181
- Миграция атомов в простых кристаллах 299—323
- Модель гармоническая 87
- Дебая 106—110
- Моновакансий вклад в коэффициент сжимаемости 265
- Неразличимые частицы 68
- Объем изображения 255
- миграции вакансии 317

- релаксированный 254
- Остаточное сопротивление
 - закаленных разбавленных
 - бинарных сплавов 287—291
- — закалки 288
- Осцилляторов эйнштейновских
 - суперпозиции 105, 106
- Параметр порядка ближнего 207, 209, 210
- — дальнего 206, 207, 210, 223, 224
- Параметры точечных дефектов 262
- Переменные системы механические
 - 34
 - — немеханические 34
- Переход порядок — беспорядок
 - 203—205, 359, 360
- Плотность полного заряда 152
- Поверхность Ферми 140
- Подход статистико-механический
 - 35—38
- Полупроводник 158, 159
 - собственный 161, 162
 - с примесной проводимостью *n*-типа 161
 - — — *p*-типа 161
- Поля внешние 175—177
- Постоянные Грюнайзена 122, 126, 127
- Потенциал Гиббса 72, 74, 76, 257, 316
 - образования вакансии 240
- Поток тепла 186
 - электрического заряда 185, 186
- Правила квантования Бора — Зоммерфельда 83
- Предположение Грюнайзена 120, 123, 127, 255
- Приближение адиабатическое 87
- Приближение Брэгга — Вильямса
 - 218—229, 234, 327, 332
 - гармоническое 88
 - квазиклассическое 81
 - квазихимическое 230—235
 - Кирквуда 229, 234
 - Стирлинга 62, 167, 217, 242, 278, 348, 349
- учитывающее второй момент
 - 226—230
- Эйнштейна 103
- Примесных пар концентрация 286
- Примесь акцепторная 165, 174
 - донорная 165, 173, 174
- Принцип детального равновесия 64
 - запрета Паули 66
 - микроскопической обратимости 64, 65
- Принципы статистической механики
 - 33
- Проводимость дырочная 196, 198
 - электронная 196, 198, 199
- Процессы кинетические в
 - упорядочивающихся сплавах 324, 325
- Равновесие точечных дефектов замещения внутри кристалла 285
- Различимые частицы 66
- Разложение по нормальным колебаниям (модам) 88—97
- Распределение Гаусса 242
- Самодиффузия 309
- Свободная энергия 49, 51, 97, 225
- Свойства ферми-газа
 - термодинамические 142
- Сжимаемость изотермическая 51
- Силовые постоянные 89
- Скачки атомов 305, 309, 313, 331
- Состояние системы, определение 33
 - механическое микроскопическое 35
 - термодинамическое 33, 34
- Состояния ансамбля 341
- Сплав, содержащий вакансии 325
- Сплавы упорядочивающиеся 202—235
- Средние по ансамблю 40—42
- Статистика ансамблей 341
 - Бозе — Эйнштейна 66, 67, 69, 129, 343, 344

- для электронного газа 134, 135
- квазиклассическая 73
- Максвелла — Больцмана 66, 67, 69, 342
- Ферми — Дирака 66—68, 343
- частиц 65—71
- Статистика электронов в примесных полупроводниках 165—168
- Статистическая сумма 45, 50, 97
 - — изобарическая 59
 - — конфигурационная 85
 - — упорядочивающихся систем 210—214
- термодинамика простых кристаллов 87—131
- Статистический вес 41
 - — дефектов замещения 272—279
- Структура упорядочивающиеся 202, 203
- Суммы и интегралы 350—354
- Сфера Ферми 140
- Температура Дебая 251
- Теория Грюнайзена 128
 - Дебая 125
 - зонная 155—160
 - переноса электронов статистико-кинетическая 175—201
 - свободных электронов 132—174
 - Томаса — Ферми 151—155
- Тензора коэффициентов диффузии главные оси 301
- Теплоемкость Дебая 110—114, 116
 - образования вакансии при постоянном давлении 246
 - — — — — объеме 246
 - общие выражения 100
 - при постоянном давлении 125, 248
 - — — — — объеме 51, 52
 - Эйнштейна 116
 - электронная в металлах 146—148
- Теплопроводность 189—193
- Термодинамические свойства разбавленного сплава 295—298
 - уравнения в приближении Брэгга
 - Вильямса 219
 - функции 245
- Термодинамический потенциал Гиббса 59
 - — кристалла 240, 241, 245, 295
 - — миграции междоузельного атома 320
 - — образования бивакансии 283
 - — — комплекса примесь — вакансия 283
 - — — примесной пары 283
 - — растворения атома примеси 383
 - — системы 271
- Точечные дефекты в разбавленных сплавах 267—298
- Универсальная постоянная для всех ансамблей 57
- Уравнение Больцмана кинетическое 181, 182
 - дисперсионное 94
 - Грюнайзена 121
 - Лапласа 153
 - Пуассона 151—153
 - состояния 119—124
 - — газа свободных электронов 148—150
 - — Ми—Грюнайзена 121
 - Томаса — Ферми 152, 153
 - — — — — линейаризованное 152
- Уровни примесные 160
- Уровень акцепторный 161, 165, 168, 169
 - донорный 161, 166, 168
- Фазовое пространство 81
- Фактор корреляции 306
- Ферми-газа свойства термодинамические 142
- Фермиевские интегралы 190, 191, 195, 353—358
- Фермиевский интеграл 143, 145, 188
- Фонон 129
- Фотон 129
- Формула для внутренней энергии 246
 - — концентрации вакансий 248

- — объема 245
- — теплоемкости при постоянном давлении 246
- — — — — объеме 246
- — — — — энтальпии 246
- — — — — энтропии 245
- Ферромагнетизм 359, 360
- Функции дебаевские энергии и теплоемкости 365—372
- термодинамические 245
- Эйнштейна 362—364
- Функция распределения для канонического ансамбля 44, 45, 51
- — — — — большого 58
- — — — — системы частиц (Бозе — Эйнштейна) 72
- — — — — (квазиклассика) 72
- — — — — (Максвелла — Больцмана) 72
- — — — — (Ферми — Дирака) 72
- — — — — частиц 80
- — — — — (по энергиям) в зоне валентной дырок 163
- — — — — — электронов 162
- — — — — — — — — — — проводимости электронов 162
- Функция распределения Ферми 136, 137, 140—143
- — — частот 99
- — — электронов 178
- — — — по скоростям 196, 197
- Эйнштейна 105
- Хаотичность 61, 62
- Характеристическая температура Дебая 114—116
- — Эйнштейна 104, 114—118
- Химический потенциал 55, 72, 73
- Холловский угол 194
- Частицы неразличимые 68
- различимые 66
- Частота атомных скачков по решетке в сплаве АВ 331—335
- Число Лоренца 192, 193
- Э. д. с. Холла 193, 195
- Эйнштейновских осцилляторов суперпозиции 105, 106
- Электроны свободные 132, 133, 175
- Электропроводность 186—189
- в полупроводниках с собственной проводимостью 196
- Энергетические щели 156
- Энергии флуктуации 59—61
- Энергия внутренняя 51, 247
- — образования вакансий 216
- в приближении Брэгга — Вильямса 221, 225
- Дебая 110
- конфигурационная 218
- миграции вакансий 319
- нулевых колебаний 98, 211
- свободная 49, 51, 97, 225
- термодинамическая 37
- Ферми 143—145, 147, 188, 189
- Энтальпия 248
- образования вакансии 246
- Энтропия 48, 51, 56, 74, 76, 78, 247
- в приближении Брэгга — Вильямса 221, 225
- конфигурационная 218
- миграции вакансии 320
- образования вакансии 246
- статистическая 61—65
- термодинамическая 61
- Эффект Холла изотермический 193, 194

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Предлагаемая вниманию читателя книга профессора Пенсильванского университета Л. Жирифалько посвящена одному из важнейших разделов физики — теории твердого тела. Свойства твердых тел рассмотрены в целом ряде интересных книг. Это и классический труд Г. Бете и А. Зоммерфельда [1], и превосходные монографии Дж. Займана [2—4] и Р. Пайерлса [5, 6] и многие другие (см., например, [7—9]). Несмотря на большое количество книг по вопросам физики твердого тела, книга Л. Жирифалько не потеряется среди них: в этой полезной и своеобразной монографии последовательно изложен статистический метод исследования твердого тела как системы многих взаимодействующих частиц, причем четко выделены различные аспекты статистического подхода, в том числе методы квантовой статистики, и продемонстрированы важнейшие применения последних.

Следует отметить и другую характерную черту данной книги. Хорошо известно, что всякое реальное твердое тело содержит дефекты и примеси, которые во многих физических явлениях играют фундаментальную роль. В связи с этим физика дефектов превратилась в отдельную важную область физики твердого тела. Описание свойств дефектов (расположенных, вообще говоря, случайным образом) также является статистической задачей, и это направление отражено в книге Л. Жирифалько. Таким образом, в рамках сравнительно небольшого объема излагаются не только ставшие уже классическими вопросы статистики и кинетики электронной и фононной подсистем кристалла, но и подробно рассматриваются статистика и кинетика точечных дефектов решетки.

Книга состоит из двух частей. В гл. 1—4 формулируются принципы статистической физики и основы квантовой теории кристаллов. Гл. 5—9 посвящены статистической теории кристаллов с точечными дефектами, в них рассматривается строение упорядочивающихся сплавов и закономерности диффузионного перемещения атомов. Книгу отличает цельность в отборе материала — Л. Жирифалько последовательно останавливается на

тех проблемах, при решении которых сила статистических методов проявляется наиболее отчетливо. Автор избирает только простые модели, позволяющие довести результат теории до числовой оценки и вскрыть физический смысл как исходных предпосылок модели, так и полученных результатов.

Переводчики и редакторы стремились сохранить стиль автора и ограничились небольшим количеством примечаний. Кроме того, редакторы сочли полезным осветить кратко во вступительной статье два новых направления физики твердого тела:

I. Квантовые кристаллы (написал В. З. Кресин).

II. Статистическое описание дислокационной структуры кристаллов (написал Б. М. Струнин).

Эти вопросы непосредственно примыкают к основному содержанию книги. Разумеется, здесь будет проведено лишь качественное рассмотрение своеобразных явлений, знакомство с которыми может представлять определенный интерес.

Читателям, стремящимся к более глубокому изучению физики квантовых кристаллов и закономерностей эволюции дислокационной структуры кристаллических тел, следует обратиться к литературе, указанной в конце вступительной статьи.

Книга Л. Жирифалько не является полным курсом теории твердого тела, но в ней материал изложен достаточно строго и четко, так что книгу вполне можно использовать как учебное пособие при изучении теории твердого тела. Книга предназначена для физиков, инженеров, химиков, работающих в области физики и химии твердого тела, материаловедения и смежных дисциплинах, а также для студентов соответствующих специальностей.

I. КВАНТОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Атомы, образующие решетку кристалла, как известно, не находятся в состоянии покоя, а совершают колебательные движения около положения равновесия. Наличие большого числа связанных между собой колеблющихся частиц позволяет считать кристалл колебательной системой со многими степенями свободы. Переходя к нормальным координатам, можно представить эту систему в виде набора гармонических осцилляторов. Определение уровней энергии гармонического осциллятора является одной из основных квантовомеханических задач. Решая ее, мы приходим к следующей формуле для колебательной энергии кристалла:

$$E = \sum_s E_s, \quad E_s = \left(n_s + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s \quad (n_s = 0, 1, 2, \dots).$$

Важно, что минимальное значение энергии осциллятора, соответствующее $n = 0$, оказывается отличным от нуля и равным $E_0 = \hbar\omega/2$. Существование так называемых «нулевых» колебаний является чисто квантовомеханическим эффектом, связанным с соотношением неопределенностей Гейзенберга. При нагревании кристалл переходит в возбужденное состояние. При этом в нем, кроме нулевых, имеются также обычные тепловые колебания решетки.

Нулевые колебания не играют роли при описании, например, кинетических свойств твердого тела, поскольку решетка не может отдать связанной с ними энергии. Однако в целом ряде случаев роль нулевых колебаний оказывается весьма существенной. Например, явление сверхпроводимости металлов обусловлено взаимодействием электронов с кристаллической решеткой, совершающей нулевые колебания. Определяющей оказывается их роль и при рассмотрении свойств квантовых кристаллов.

Обычно амплитуда нулевых колебаний мала по сравнению с периодом решетки. При этом волновые функции соседних атомов слабо перекрываются. Атомы локализованы, и число их равно числу узлов кристаллической решетки.

Наиболее «рыхлые» кристаллы образованы атомами инертных элементов (He, Ne, Ar, ...). Взаимодействие этих атомов, имеющих полностью насыщенные электронные оболочки с суммарным нулевым спином, с достаточно хорошей точностью описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U = \varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}; \quad (1)$$

здесь ε_0 и σ — характерные параметры, определяющие энергию и пространственную протяженность взаимодействия (в кристалле $\sigma \sim d$, d — межатомное расстояние). На больших расстояниях преобладает вандерваальсовское притяжение, т. е. играет главную роль второй член в формуле (1). На малых расстояниях основным оказывается отталкивание, т. е. первый член в формуле (1). Потенциал (1) характеризует силы сцепления в кристаллах инертных элементов.

Безразмерным параметром, определяющим роль нулевых колебаний и степень перекрытия волновых функций соседних атомов, является величина

$$\Lambda = \frac{\hbar}{d (2m\varepsilon_0)^{1/2}}.$$

Параметр Λ был впервые введен в работе де Бура [10]. Величина

$$\lambda = \frac{\hbar}{(2m\varepsilon_0)^{1/2}}$$

представляет собой соответствующую дебройлевскую длину волны $\lambda = \hbar/p$ [p — характерный импульс, равный $(2m\epsilon_0)^{1/2}$]. Параметр Λ связан с другим параметром

$$\eta = a_0^2/d^2,$$

непосредственно характеризующим относительный масштаб нулевых колебаний. В самом деле, амплитуда нулевых колебаний

$$a_0 \approx \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2};$$

это соотношение непосредственно следует из равенства $m\omega^2 a_0^2 \approx \hbar\omega$. Поскольку в гармоническом приближении

$$m\omega^2 = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\right)_{r=d},$$

то, следовательно,

$$a_0^2 = \frac{\hbar}{(ma)^{1/2}} d^{(n+2)/2};$$

здесь учтено, что $u \approx a/r^n$. Поскольку $a \approx \epsilon_0 d^n$ (см. выше), то

$$\left(\frac{a_0}{d}\right)^2 \sim \frac{\hbar}{(2m\epsilon_0)^{1/2} d} = \Lambda.$$

Значения параметра Λ , как видно из формулы, возрастают с уменьшением массы атома. Поэтому ясно, что в наибольшей степени нулевые колебания должны проявляться в кристаллах He — самого легкого из инертных элементов. Так для Xe параметр Λ равен $\Lambda_{Xe} = 0,06$, для Ne параметр $\Lambda_{Ne} = 0,6$. Как известно, существуют два изотопа гелия: He³ и He⁴. Для He⁴ параметр $\Lambda = 2,7$, а для легкого изотопа $\Lambda = 3,1$. Таким образом, мы видим, что кристалл Xe характеризуется сравнительно малым значением амплитуды нулевых колебаний и поэтому его можно рассматривать как обычный кристалл с атомами, локализованными в узлах кристаллической решетки.

Для кристаллов гелия квантовый параметр оказывается большим, и обычный подход к описанию их свойств совершенно неприменим. Кристалл, в котором амплитуда нулевых колебаний является величиной того же порядка, как и период решетки, называется *квантовым кристаллом*. Из сказанного ясно, что наиболее ярким представителем этого класса веществ является твердый гелий.

Вопрос о существовании твердого гелия тесно связан с большой величиной параметра Λ , т. е. с существенной ролью нулевых колебаний. При обычных условиях (при нормальном атмосферном давлении) кристаллы He не существуют. Гелий является единственным в природе веществом, которое при обычном давлении не затвердевает и остается жидким вплоть до абсолютного

нуля. Благодаря этому физики получили в свое распоряжение квантовую жидкость — жидкий He (точнее, две квантовые жидкости: жидкий He⁴ и жидкий He³; первая из них является квантовой бозе-жидкостью, а вторая — квантовой ферми-жидкостью). Гелий затвердевает лишь при воздействии на него большого давления (для затвердевания He³ требуется давление $p \approx 30$ атм, а для образования кристаллов He⁴ требуется давление $p \approx \approx 25$ атм).

Для описания свойств чистых кристаллов He Насанов [11] ввел волновую функцию

$$\Psi = \prod_i \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|) \prod_i f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|),$$

где \mathbf{r}_i — положение i -го атома, \mathbf{R}_i — положение i -го узла решетки, φ — волновая функция атома, локализованного вблизи узла решетки, функция f учитывает корреляцию между соседними атомами. Функции φ и f выбираются в виде

$$\varphi(r) = \exp\left(-\frac{Ar^2}{2}\right), \quad f(r) = \exp\left\{-K\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]\right\}.$$

Ясно, что функция φ представляет собой обычную функцию Гаусса, а функция f , описывающая корреляционные эффекты, определяется потенциалом Леннарда-Джонса. Параметры A и K можно найти при помощи вариационного принципа.

Квантовые кристаллы, состоящие из легкого изотопа гелия, характеризуются весьма своеобразными магнитными свойствами. Электронная оболочка атома He³ полностью заполнена. Однако ядро He³ содержит нечетное число нуклонов и поэтому имеет магнитный момент. Большое значение амплитуды нулевых колебаний и связанное с этим заметное перекрытие волновых функций приводят к большому значению энергии обменного взаимодействия: $W_{\text{обм}} \sim 10^{-3}$ К [эта величина \sim на 3 порядка (!) превосходит значение $W_{\text{обм}}$ для обычных кристаллов]. Большое значение $W_{\text{обм}}$ позволяет наблюдать эффект магнитного упорядочения при температурах $T \leq 10^{-3}$ К (эти температуры являются, конечно, сверхнизкими, но все же реально достижимыми). В ряде экспериментальных работ (см., например, [12]) показано, что магнитная восприимчивость подчиняется (при $0,4 \text{ К} > T > 0,04 \text{ К}$) закону Кюри — Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_N},$$

причем $\theta_N < 0$ ($\theta_N = -1,5 \cdot 10^{-3}$ К). Отрицательный знак θ_N указывает на возможность перехода при $T \leq 10^{-3}$ К в антиферромагнитное состояние.

Жидкий He^3 представляет собой магнитную ферми-жидкость и также уникален в смысле своих магнитных свойств. Обменные эффекты в жидкости проявляются еще сильнее, чем в кристаллах He^3 (амплитуда нулевых колебаний в жидкости еще больше, чем в кристалле). Поэтому эффекты магнитного упорядочения в жидком He^3 проявляются при более высоких температурах, чем в кристаллах He^3 . Следовательно, если переход из жидкого в твердое состояние, происходящий под давлением, наблюдается при температуре более высокой чем $T_{\text{обм}}$ твердого гелия, то он сопровождается повышением энтропии (магнитный порядок разрушается).

Обычно при затвердевании вещества выделяется тепло, но для He^3 имеет место обратная картина. Из-за особенностей магнитных свойств этого вещества затвердевание He^3 сопровождается (при $T < 0,3$ К) поглощением тепла. Описанная особенность затвердевания He^3 , рассмотренная впервые Померанчуком [13], лежит в основе одного из важнейших методов получения сверхнизких температур (вплоть до $T \approx 10^{-3}$ К).

Перейдем теперь к наиболее интересному для нас вопросу о поведении дефектов в квантовых кристаллах. Он исследовался в работе Андреева и Лифшица [14]. В обычных кристаллах дефекты являются локализованными объектами. Однако большая величина параметра Λ приводит к тому, что для дефектов в квантовых кристаллах при достаточно низких температурах (см. ниже) становятся существенными эффекты квантового туннелирования. Дефекты перестают быть локализованными объектами и движутся в кристалле. Как известно (см., например, [15] и § 8 гл. 3 настоящей книги), состояние частицы, движущейся в периодическом поле, характеризуется квазимпульсом \mathbf{k} . В этом смысле дефект становится вполне аналогичным электрону проводимости металла, движущемуся в поле кристаллической решетки. Значения энергии дефекта заполняют энергетическую зону шириной $\Delta\epsilon$; величина $\Delta\epsilon$, естественно, определяется вероятностью туннелирования. Чем больше эта вероятность, тем шире область $\Delta\epsilon$, внутри которой непрерывно может изменяться энергия движущегося в кристалле дефекта. Величина $\Delta\epsilon$ определяется методом ЯМР [16]; могут быть также использованы данные по поглощению упругих волн [17]. Зависимость $\epsilon(\mathbf{k})$ (закон дисперсии) существенно связана со структурой решетки. Например, для простой кубической решетки в приближении сильной связи функция $\epsilon(\mathbf{k})$ имеет вид

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_1 + \epsilon_2(\cos \mathbf{k}\mathbf{a}_1 + \cos \mathbf{k}\mathbf{a}_2 + \cos \mathbf{k}\mathbf{a}_3),$$

где ϵ_1 , ϵ_2 — постоянные величины, \mathbf{a}_i — базисные векторы решетки.

Дефекты в квантовом кристалле образуют, таким образом, квантовую систему частиц, движущихся в поле кристаллической решетки. Система эта характеризуется определенным энергетическим спектром и под влиянием тех или иных воздействий может переходить в возбужденное состояние. Как известно, слабо возбужденное состояние квантовых систем, состоящих из многих частиц, описывается с помощью представления о квазичастицах, введенного в общем виде Ландау [18]. Примерами квазичастиц являются электроны и дырки в металле и полупроводнике, экситоны, фононы, описывающие возбужденное состояние решетки кристалла и т. д. Для описания возбужденного состояния системы дефектов, движущихся в квантовом кристалле, также вводятся квазичастицы — дефектоны [14]. Таким образом, в энергетическом спектре возбуждений квантового кристалла существует ветвь, связанная с возбуждением системы дефектонов.

Величиной, определяющей подвижность дефектонов, является коэффициент диффузии D (см. § 1 гл. 8). Рассмотрим вопрос о температурной зависимости этой величины [14].

Движущиеся в кристалле дефектоны могут сталкиваться с другими возбуждениями; например, они рассеиваются тепловыми колебаниями решетки. Если температура является достаточно низкой ($T \ll T_0$; выражение для T_0 см. ниже), то число тепловых фононов (квазичастиц, описывающих тепловые колебания решетки, см. гл. 2) мало и столкновения дефектонов с ними редки. При этом коэффициент диффузии дефектонов имеет вид

$$D \sim v l,$$

где v — скорость движения дефектона, $l = v\tau_{\text{тр}}$, а $\tau_{\text{тр}}$ — транспортное время релаксации; см., например, [2]. В низкотемпературной области возбуждены тепловые фононы с энергией $\hbar\omega \sim kT$. Эта оценка следует из формулы

$$dN = \frac{\omega^2 d\omega V}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}.$$

Действительно, число фононов с энергией $\hbar\omega \gg kT$ экспоненциально мало, малость числа фононов с энергией $\hbar\omega \ll kT$ также непосредственно видна из приведенного выражения для dN . Поскольку импульс фононов при $T \rightarrow 0$ мал по сравнению с импульсом дефектона, то (см., например, [2])

$$\tau_{\text{тр}} \sim \tau \left(\frac{\theta}{T} \right)^2,$$

где θ — дебаевская температура (для заметного изменения импульса дефектона требуется много столкновений с фононами). Время релаксации τ , а вместе с ним и длина пробега, зависят

также от числа фононов и вероятности рассеяния ими дефектонов, т. е.

$$\tau \approx (N\sigma)^{-1},$$

где N — число тепловых фононов, σ — сечение рассеяния. Число тепловых фононов $N \sim T^3$. Рассеяние длинноволновых фононов описывается формулой Рэлея; при этом $\sigma \sim \omega^4 \sim T^4$.

Таким образом, объединяя приведенные зависимости, приходим к выводу, что в низкотемпературной области $D \sim T^{-9}$; точнее,

$$D \sim \frac{\hbar v^2}{\theta} \left(\frac{\theta}{T}\right)^9, \quad (2)$$

или

$$D \sim \frac{d^2}{t} \frac{\hbar}{\theta t} \left(\frac{\theta}{T}\right)^9,$$

где $t = d/v$ — время, в течение которого дефектон находится в узле решетки; отметим, что

$$t \sim \frac{\hbar}{\Delta\varepsilon},$$

где $\Delta\varepsilon$ — ширина дефектонной зоны.

С повышением температуры число столкновений растет, и наконец возникает ситуация, при которой дефектон, находясь в узле решетки, успевает прийти в состояние равновесия с решеткой. Эту ситуацию удобно описывать с помощью представления о локализованном дефектоне. Коэффициент диффузии в этом случае определяется вероятностью перехода дефектона в соседний узел:

$$D \sim d^2\omega \sim d^2t \sim \frac{d^2 \Delta\varepsilon}{\hbar}, \quad (3)$$

т. е. D вообще не зависит от температуры. Характерная температура T_0 , отделяющая низкотемпературную квантовую область, в которой коэффициент диффузии D весьма резко зависит от температуры ($\sim T^{-9}$), от области, где зависимость $D(T)$ выходит на плато, определяется из условия сшивания формул (2) и (3), т. е.

$$T_0 \sim \theta \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\theta}\right)^{1/9}.$$

При дальнейшем возрастании температуры движение дефектов описывается чисто классическими надбарьерными переходами. Вероятность таких переходов пропорциональна бальцмановскому фактору

$$\omega \sim \theta e^{-\Delta u/T},$$

где Δu — высота барьера.

Таким образом, температурная зависимость коэффициента диффузии в квантовых кристаллах оказывается весьма своеобраз-

разной. Функция $D(T)$ не является монотонной. Вначале с понижением температуры величина D убывает по экспоненциальному закону, далее D перестает зависеть от температуры и происходит выход на плато. При дальнейшем понижении температуры начинает действовать механизм квантовой диффузии дефектонов, и D начинает возрастать. При $T \rightarrow 0$ длина пробега l_{dp} , описывающая рассеяние дефектонов фононами, стремится к бесконечности. Поэтому непосредственно вблизи $T = 0$ основным механизмом становится рассеяние дефектонов друг на друге. При этом, естественно, D вновь перестает зависеть от температуры, и

$$D \sim n^{-1},$$

где n — концентрация дефектов (см. [19]).

Рассмотрим вновь закон дисперсии дефектонов $\varepsilon(\mathbf{k})$. В простейшем случае минимальное значение ε_0 соответствует значению квазиимпульса $k = 0$. Разложим функцию $\varepsilon(\mathbf{k})$ в ряд вблизи этого минимального значения:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + \frac{k^2}{2m}.$$

Рождение дефектона с $k = 0$ не нарушает идеальной периодичности решетки. Действительно, эта характеристика кристалла определяется периодичностью функции плотности $\rho(\mathbf{r})$. Появление дефектона в состоянии с $k = 0$, естественно, не меняет периодичности $\rho(\mathbf{r})$.

При достаточно большой вероятности туннелирования дефекта, чему отвечает большое значение параметра Λ , ширина дефектонной зоны $\Delta\varepsilon$ может стать достаточно большой. При этом энергия ε_0 , соответствующая дну зоны, может стать отрицательной величиной. Это означает, что появление состояния с $\varepsilon_0 < 0$ становится энергетически выгодным.

При появлении дефектона с $\varepsilon = 0$ возникает весьма своеобразное состояние [14]. Число узлов кристаллической решетки идеально периодического кристалла оказывается не равным числу атомов. Возможность возникновения такого состояния обусловлена, естественно, значительной делокализацией атомов в квантовом кристалле. При столь заметной роли, которую играет эффект туннелирования, требование равенства числа узлов и числа атомов решетки не является обязательным.

Величина ε_0 для данного кристалла зависит от его объема (объем может изменяться под влиянием внешнего давления). Обозначим через V_0 значение объема, при котором ε_0 обращается в нуль. При значениях, близких к V_0 , функцию $\varepsilon_0(V)$ можно записать в виде

$$\varepsilon_0 = \lambda \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right).$$

Положим для определенности $\lambda > 0$. Тогда при $V < V_0$ величина $\epsilon_0 > 0$. В этом случае число рассматриваемых дефектонов при $T \rightarrow 0$ также стремится к нулю по закону $e^{-\epsilon_0/T}$. При $V > V_0$ число дефектонов (они называются нулевыми дефектонами) оказывается отличным от нуля.

Рассмотрим дефектоны, подчиняющиеся статистике Бозе. Примером могут быть дефектоны, соответствующие вакансиям в твердом He^4 (статистика дефектонов, описывающих вакансии, совпадает со статистикой атомов кристалла). Тогда при $T = 0$ они начинают скапливаться в состоянии с $k = 0$, т. е. происходит бозе-эйнштейновская конденсация (см. [15]). Конденсация эта будет происходить до тех пор, пока не начнут проявляться эффекты, связанные со взаимодействием нулевых дефектонов. Возникает неидеальный бозе-газ с отталкиванием, теория которого развита в работах [20, 21] (см. также [15]). Энергия системы дефектонов оказывается тогда равной

$$E = -V \frac{M\lambda^2}{8\pi a} \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2,$$

где a — амплитуда взаимодействия дефектонов (мы рассматриваем случай, когда $a > 0$). При $V = V_0$ в системе происходит фазовый переход 2-го рода, и неидеальный бозе-газ с отталкиванием обнаруживает свойство сверхтекучести. Таким образом, существование нулевых дефектонов приводит к возможности появления сверхтекучего состояния кристалла [14].

Наличие нулевых дефектонов существенно и при исследовании термодинамических свойств квантовых кристаллов. Так, если рассмотренные дефектоны подчиняются статистике Ферми, то вблизи $T = 0$ должен наблюдаться линейный вклад в теплоемкость (см. § 4 гл. 3). Теплоемкость идеального кристалла, не содержащего дефектов, определяется решеточным вкладом и пропорциональна $\sim T^3$ (см. § 8 гл. 2). Вклад дефектов бозевского типа не приводит к изменению температурной зависимости, но может существенно сказаться на величине коэффициента.

Кристалл, содержащий нулевые дефектоны, представляет собой, как мы видим, особое состояние вещества, промежуточное между твердым и жидким состояниями. В нем возможны типы движений, характерные как для твердого, так и для жидкого состояний. При наличии нулевых дефектонов число узлов идеальной периодической решетки кристалла не совпадает с числом атомов.

В работе Дзялошинского, Кондратенко и Левченкова [22] на основе теории ферми-жидкости Ландау исследуется квантовый кристалл фермиевского типа. Работа [23] посвящена микроскопическому (с использованием методов квантовой теории поля) обоснованию теории. Исследуются бесщелевые возбуждения,

связанные с наличием системы дефектонов, причем рассмотрение производится в общем виде без использования газового приближения. В статье [24] исследуется квантовый кристалл бозевского типа. Получены низкочастотные ветви коллективных возбуждений такого кристалла.

Все сказанное выше о диффузии дефектов в квантовых кристаллах справедливо и в случае, когда исследуется система примесных атомов. При достаточно низких температурах примеси оказываются делокализованными, и, по аналогии с дефектонами, можно говорить о ветвях возбуждений, связанных с движением квазичастиц-примесонов. Важным примером такой ситуации является движение примесей He^3 в кристаллах He^4 (см. [19]).

Другим представителем семейства квантовых кристаллов является твердый водород. Масса изотопов водорода значительно меньше массы атомов He, однако взаимодействуют атомы водорода значительно интенсивнее. Поэтому квантовые эффекты проявляются в твердом водороде в меньшей степени, чем в кристаллах He. Весьма существенными они оказываются в случае, когда атомы водорода являются малыми примесями в кристаллах инертных элементов. В работе Гейликмана [25] рассматривается вопрос о сверхтекучести системы примесонов водорода, аналогичной сверхтекучести дефектонов. Система примесонов водорода подчиняется статистике Бозе, и если амплитуда рассеяния примесонов положительна (отталкивание), то энергетический спектр будет звуковым. В результате выполняются условия сверхтекучести. Оценки, проведенные на основе теории упругости, приводят к выводу о реальности ситуации, при которой упругое взаимодействие носит характер отталкивания и преобладает над вандерваальсовским притяжением.

Температура плавления обычных кристаллов T_λ всегда превосходит дебаевскую. Она достаточно хорошо описывается формулой Линдемана

$$T_\lambda = \frac{x_m^2}{9\hbar^2} M k \theta r_s^2,$$

где r_s — средний радиус элементарной ячейки, а параметр x_m обычно равен примерно 0,2.

В квантовых кристаллах наблюдается обратная картина. Большое значение амплитуды нулевых колебаний приводит к неравенству $T_\lambda \ll \theta$. Например, для H_2 температура $T_\lambda \approx 14$ К, а $\theta = 122$ К; для Ne температура $T_\lambda = 24,5$ К, а $\theta = 74,6$ К; для твердого He температура $T_\lambda = 3,1$ К, а $\theta = 32$ К. Формула Линдемана при описании свойств квантовых кристаллов оказывается совершенно неприменимой [25].

Температура плавления для водорода является довольно низкой. Понижение этой температуры могло бы привести сверхтекучести не примесонной системы, состоящей из атомов водорода, а к сверхтекучести самого жидкого водорода, аналогичной сверхтекучести жидкого гелия. Поэтому вопрос о понижении температуры плавления водорода представляет несомненный интерес. По оценкам, основанным на использовании модели идеального бозе-газа, сверхтекучесть жидкого водорода могла бы наступить при температурах порядка 6 К. В работе [26] предлагалось использовать отрицательные давления для уменьшения T_λ и получения сверхтекучего водорода. В работе [25] дается квантовое обобщение формулы Линдемана. Отмечается, что возможным способом понижения T_λ является увеличение амплитуды нулевых колебаний a_0 . Например, это может произойти при введении тяжелых примесей (без изменения силовых постоянных). Ясно, что рост a_0 приведет к требуемому понижению температуры перехода из жидкого в твердое состояние.

II. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

В гл. 6—7 книги Л. Жирифалько рассматривается термодинамически равновесная дефектная структура чистых кристаллов и разбавленных сплавов. Реальные кристаллы содержат, как правило, не только точечные дефекты, концентрация которых много больше равновесной [определяемой формулами (6.18) и (6.20) из гл. 6], но и дислокации — линейные дефекты кристаллической решетки, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. Прямолинейная дислокация вызывает [27, 28] в точках кристалла, отстоящих от нее на расстоянии r , поле внутренних напряжений

$$\sigma_{ij} \sim \frac{Gb}{2\pi r},$$

где b — длина вектора Бюргера — основной геометрической характеристики дислокации, G — модуль сдвига; энергия единицы длины прямолинейной дислокации равна

$$E \sim Gb^2.$$

Энергия дислокационной петли радиуса R определяется [27] следующим выражением:

$$E(R) = \frac{Gb^2R}{2(1-\nu)} \left(\ln \frac{8R}{a} - 1 \right), \quad (1)$$

где ν — коэффициент Пуассона, a — радиус обрезания решения теории упругости, обычно $a \approx 2 \div 3 b$. Из этих выражений сле-

Фигурет, что отрезок прямолинейной дислокации длиной в межатомное расстояние ($2 \div 3 \text{ \AA}$) имеет энергию порядка Gb^3 (число 10 эВ для меди) — это на порядок больше энергии одной вакансии (1 эВ для меди). Выражение (1) показывает, что дислокационная петля радиусом 10 межатомных расстояний имеет энергию порядка $10 Gb^3$ (100 эВ для меди), и, в соответствии с представлениями равновесной статистической механики кристалла, изложенными в гл. 6, вероятность термофлуктуационного зарождения такой петли при комнатной температуре ($kT = 0,025 \text{ эВ}$) пропорциональна $\exp(-400)$, т. е. пренебрежимо мала. Эти оценки свидетельствуют о том, что, в отличие от точечных дефектов, дислокации — это термодинамически неравновесные дефекты решетки. Чтобы понять закономерности формирования дислокационной структуры реальных кристаллов (которые могут содержать до 10^{12} см дислокационных линий в 1 см^3), нельзя рассматривать кристалл как изолированную систему.

Появление неравновесных дефектов решетки в кристалле и эволюция его дефектной структуры определяются характером воздействия на кристалл внешних источников энергии: механических нагружающих устройств, нагревателей, источников быстрых частиц различного типа (например, электронов, нейтронов, γ -квантов) и т. д. Кристалл аккумулирует энергию внешнего источника в виде кинетической энергии колебаний решетки и упругой энергии ее искажений, вызванных появлением дефектов. В континуальном приближении искажения решетки определяются тензорными полями упругой деформации $e_{ij}(\mathbf{x})$ и напряжения $\sigma_{ij}(\mathbf{x})$, связанными законом Гука:

$$e_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl},$$

где s_{ijkl} — тензор постоянных упругости. Упругая энергия кристалла объема V равна

$$E(V) = \frac{1}{2} \int_V s_{ijkl} \sigma_{ij}(\mathbf{x}) \sigma_{kl}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (2)$$

Образующиеся при внешних воздействиях дефекты решетки являются не только источниками внутренних напряжений: перемещаясь, они вызывают пластическую деформацию кристалла, в ходе которой значительная часть энергии внешнего источника диссипируется. Возникающая при внешнем воздействии дефектная структура существенно зависит не только от этого воздействия, но и от типа решетки, вида межатомного взаимодействия, а также от свойств образующихся дефектов и их комплексов. Образование и эволюция дефектной структуры протекают по-разному для изолированного кристалла, получившего известную порцию энергии (например, заданную дозу облучения), и для

кристалла, подключенного к источнику с заданной передачей мощности (например, кристалл, растягиваемый в испытательной машине с постоянной скоростью). Важную роль в способности кристалла запасать и диссипировать энергию внешнего источника играет подвижность дефектов. Вакансия, междоузельный и внедренный атом перемещаются диффузионно (см. гл. 8); точнее, происходят термоактивируемые скачки на межатомное расстояние. Плотность соответствующих диффузионных потоков пропорциональна коэффициенту диффузии и градиенту химического потенциала [28]. Максимальный вклад точечного дефекта в пластическую деформацию кристалла объема V составляет

$$\Delta e_p^{(T)} \sim \frac{\omega}{V},$$

где $\omega \sim b^3$ — атомный объем; для кристалла макроскопических размеров $\Delta e_p^{(T)} \sim 10^{-24}$. В отличие от вакансий и междоузельных атомов дислокации могут двигаться консервативно — путем скольжения по кристаллографическим плоскостям, параллельным их вектору Бюргерса. Скорость v скольжения дислокации определяется касательной составляющей τ тензора $\sigma(\mathbf{x})$, действующей в плоскости скольжения в направлении \mathbf{b} . Отрезок дислокации длиной l , скользящий со скоростью v , отводит от источника мощность $\tau b l v$ и энергию $\tau b l$ на каждую единицу пройденного пути [29]. Максимальный вклад одной дислокации в пластическую деформацию кристалла размером L равен

$$\Delta e_p^{(D)} \sim \frac{b}{L}.$$

Для кристалла макроскопических размеров $\Delta e_p^{(D)} \sim 10^{-8}$; для переноса такой деформации по кристаллу должно пройти около 10^{16} точечных дефектов, т. е. дислокации являются гораздо более мощными носителями пластической деформации, чем точечные дефекты.

Для статистического описания дислокационной структуры кристалла удобно ввести индикатор дислокаций: случайную величину $I^{(k)}(\mathbf{x}, \mathbf{t})$, равную 1 в случае, если через элемент объема $d\mathbf{x}$, окружающий точку \mathbf{x} , проходит в направлении \mathbf{t} дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}^{(k)}$, и 0, если такая дислокация не проходит через $d\mathbf{x}$. Набор возможных $\mathbf{b}^{(k)}$, $k = 1, 2, \dots, K$ определяется типом кристаллической решетки [27]. Среднее значение

$$\langle I^{(k)}(\mathbf{x}, \mathbf{t}) \rangle = p^k(\mathbf{x}, \mathbf{t}) d\mathbf{x} d\Omega(\mathbf{t}) \quad (3)$$

определяет унарное распределение дислокаций — вероятность того, что через элемент $d\mathbf{x}$ внутри телесного угла $d\Omega(\mathbf{t})$, охватывающего \mathbf{t} , проходит элемент $d\mathbf{l}$ дислокации с вектором Бюр-

герса $\mathbf{b}^{(k)}$. Среднее значение суммарной длины дислокаций в объеме V составляет

$$\mathcal{L}(V) = \sum_{k=1}^K \int_V d\mathbf{x} dl \int_{\Omega(\mathbf{x})} p^{(k)}(\mathbf{x}, \mathbf{t}) d\Omega(\mathbf{t}), \quad (4)$$

где $\Omega(\mathbf{x})$ — полный телесный угол для точки \mathbf{x} . Отношение $[\mathcal{L}(V)/V] = \rho$ см/см³ определяет среднюю скалярную плотность дислокаций в объеме V . С помощью индикатора дислокаций можно найти упругие поля, вызываемые ансамблем дислокаций в кристалле, например тензор внутренних напряжений

$$\sigma_{ij}(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^K \int_V d\mathbf{x}_1 \int_{\Omega(\mathbf{x}_1)} d\Omega(\mathbf{t}) \delta[1 - I^{(k)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t})] g_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{b}^{(k)}, \mathbf{x}_1, \mathbf{t}), \quad (5)$$

где $g_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{b}^{(k)}, \mathbf{x}_1, \mathbf{t})$ — ij -ая компонента тензора напряжений, вызываемых в точке \mathbf{x} элементом дислокации tdl с вектором Бюргерса $\mathbf{b}^{(k)}$, проходящим через точку \mathbf{x}_1 , $\delta(u)$ — дельта-функция Дирака. Корреляционный тензор поля внутренних напряжений имеет вид

$$\begin{aligned} B_{ijln}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \langle \sigma_{ij}(\mathbf{x}) \sigma_{ln}(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle = & \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^K \int_V d\mathbf{x}_1 \int_V d\mathbf{x}_2 \times \\ & \times \int_{\Omega(\mathbf{x}_1)} d\Omega(\mathbf{t}_1) \int_{\Omega(\mathbf{x}_2)} d\Omega(\mathbf{t}_2) g_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{b}^{(k)}, \mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1) \times \\ & \times g_{ln}(\mathbf{x} + \mathbf{r}, \mathbf{b}^{(s)}, \mathbf{x}_2, \mathbf{t}_2) \langle I^{(k)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1) I^{(s)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{t}_2) \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Среднее значение

$$\langle I^{(k)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1) I^{(s)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{t}_2) \rangle = p^{(k, s)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{t}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\Omega(\mathbf{t}_1) d\Omega(\mathbf{t}_2) \quad (7)$$

определяет бинарное распределение дислокаций — вероятность того, что одновременно через $d\mathbf{x}_1$ и $d\mathbf{x}_2$ внутри $d\Omega(\mathbf{t}_1)$ и $d\Omega(\mathbf{t}_2)$ происходят дислокации с векторами Бюргерса $\mathbf{b}^{(k)}$ и $\mathbf{b}^{(s)}$. Вклад ансамбля дислокаций в среднее значение упругой энергии кристалла объема V определяется, в соответствии с (2), через корреляционный тензор следующим выражением:

$$E(V) = \frac{1}{2} \int_V s_{ijln} B_{ijln}(\mathbf{x}, 0) d\mathbf{x}. \quad (8)$$

Величину $E(V)$ можно записать и через бинарные распределения (7):

$$\begin{aligned} E(V) = & \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^K \int_V d\mathbf{x}_1 \int_V d\mathbf{x}_2 \int_{\Omega(\mathbf{x}_1)} d\Omega(\mathbf{t}_1) \int_{\Omega(\mathbf{x}_2)} d\Omega(\mathbf{t}_2) \times \\ & \times E_i^{(ks)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{t}_2) p^{(ks)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{t}_2), \end{aligned} \quad (9)$$

где $E_i^{(hs)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{t}_2)$ — энергия взаимодействия элемента $\mathbf{t}_1 dl$ дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}^{(h)}$, проходящего через $d\mathbf{x}_1$, и элемента дислокации $\mathbf{t}_2 dl$ с вектором Бюргерса $\mathbf{b}^{(s)}$, проходящего через $d\mathbf{x}_2$. Движение дислокации при изменении внешнего параметра Q (приложенной к кристаллу нагрузки, напряженности электрического или магнитного поля, температуры, времени пребывания под заданной нагрузкой и т. д.) определяется вероятностью того, что *фиксированный* элемент длиной dl дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}^{(h)}$, проходивший в момент Q через $d\mathbf{x}$, к моменту Q_1 будет проходить через $d\mathbf{x}_1$ в направлении \mathbf{t}_1 :

$$w^{(h)}(Q, \mathbf{x}, \mathbf{t}, Q_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1) d\mathbf{x} d\Omega(\mathbf{t}) d\mathbf{x}_1 d\Omega(\mathbf{t}_1). \quad (10)$$

Если известна зависимость от Q унарных (1) и бинарных (7) распределений дислокаций, вероятность (10) определяет пластическую деформацию кристалла и работу, совершаемую внешним источником в ходе эволюции дислокационной структуры. Учитывая, что энергия кристалла (9) также записывается через бинарные распределения, можно получить кинетические уравнения, определяющие эволюцию унарных и бинарных распределений дислокаций в зависимости от Q из условия минимума энергии системы кристалл + внешний источник энергии. Для постановки такой вариационной задачи необходимо, помимо описания начального состояния кристалла, т. е. задания унарных и бинарных распределений при $Q = 0$, определить:

1) геометрию возможного движения дислокаций в кристалле (например, системы скольжения);

2) механизмы остановки движения дислокаций, включая геометрические барьеры (частицы выделений, границы фаз и т. д.), имеющиеся в кристалле;

3) механизмы генерации дислокаций в ходе пластической деформации.

Если кристалл подключен к источнику внешнего воздействия энергии, то изменение ΔW^t потенциальной энергии системы кристалл + внешний источник при изменении внешнего параметра от Q до $Q + \Delta Q$ определяется следующим выражением:

$$\Delta W^t = \Delta W + \Delta W_d - dR, \quad (11)$$

где ΔW — изменение внутренней энергии кристалла, ΔW_d — энергия, диссипируемая при движении дислокаций, ΔR — работа, совершаемая внешним источником при перемещении дислокаций. Унарные и бинарные распределения дислокаций в момент $Q + \Delta Q$ определяются по распределениям, заданным в момент Q , из условия равенства нулю первой вариации функционала (11).

Дислокационная структура кристалла статистически однородна, если унарное распределение (3) не зависит от \mathbf{x} , в этом

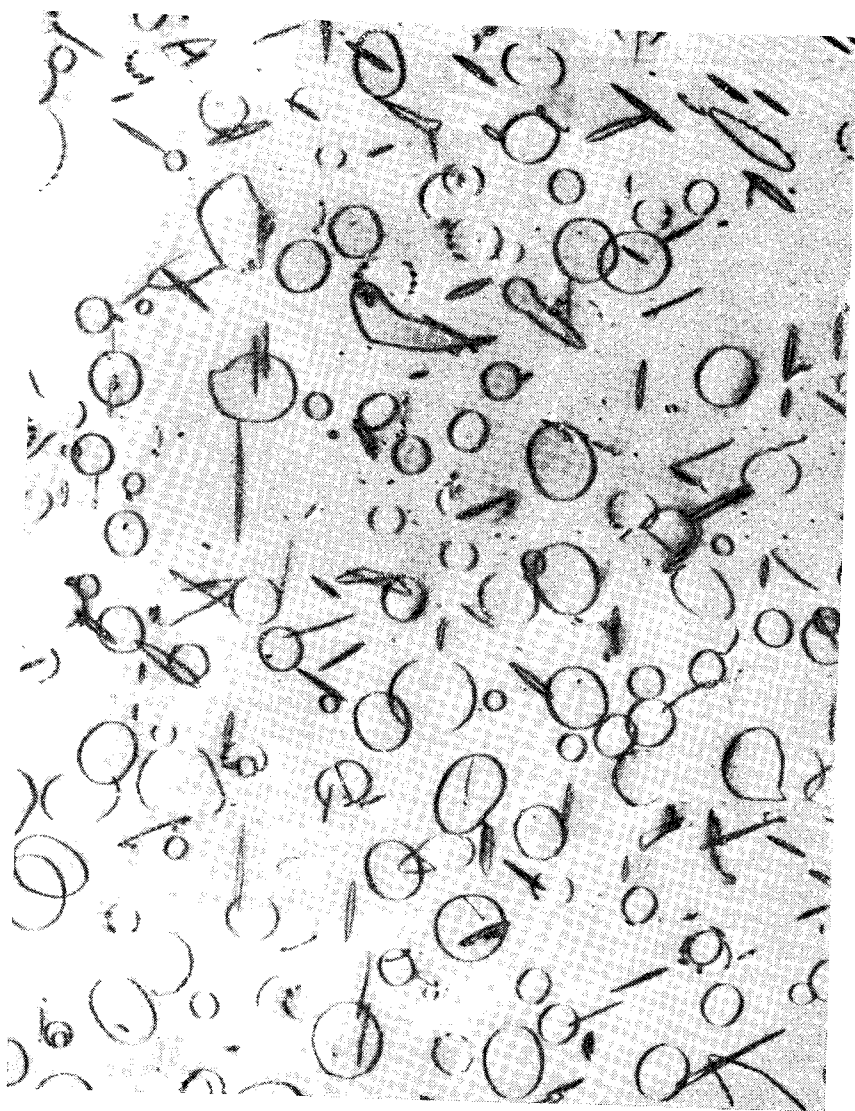
случае бинарное распределение (7) зависит только от $(x_2 - x_1)$, а корреляционный тензор (6) — только от g . Если задать конфигурацию дислокационных линий в кристалле, то статистическое описание дислокационного ансамбля упрощается. В качестве примера такого описания рассмотрим следующие два статистически однородных ансамбля: D_1 — ансамбль прямолинейных параллельных дислокаций разных знаков ($t = \text{const}$, $k = 1, 2$, $\mathbf{b}^{(1)} = -\mathbf{b}^{(2)}$); D_2 — ансамбль вакансионных и междоузельных круговых дислокационных петель ($k = 1, 2$, $\mathbf{b}^{(1)} = -\mathbf{b}^{(2)}$, $\mathbf{t} \perp \mathbf{b}^{(1)}$). Конфигурация ансамблей D_1 и D_2 задается особенно просто, если дислокации расположены в объеме кристалла независимо; такие ансамбли будем называть пуассоновскими, так как для них число $N(V)$ дислокаций, попадающих в объем V , распределено по закону Пуассона с параметром $\rho V = \langle N(V) \rangle$, и будем обозначать D_1^{II} и D_2^{II} .

В работах Косевича, Саралидзе и Слезова [30] рассматривается диффузионная эволюция ансамбля D_2 в зависимости от времени t пребывания кристалла под действием растягивающего напряжения σ при температуре T . Для статистического описания ансамбля вводятся распределения

$$f^+(R, \varphi, t) dR d\varphi \quad \text{и} \quad f^-(R, \varphi, t) dR d\varphi, \quad (12)$$

определяющие число в единице объема соответственно междоузельных ($\mathbf{b}^{(1)} = \mathbf{b}$) и вакансионных ($\mathbf{b}^{(2)} = -\mathbf{b}$) петель с радиусом в интервале $(R, R + dR)$ и углом φ , между \mathbf{b} и направлением растяжения, в интервале $(\varphi, \varphi + d\varphi)$. При приложении внешней нагрузки становится энергетически выгодным диффузионное подрастание одних петель и растворение других. Это хорошо видно из представленных на фиг. 1 и 2 электронно-микроскопических фотографий дислокационных петель междоузельного типа в германии [31]. Если отжигать кристалл при $T = 853$ К в течение 20 мин без нагрузки, то (фиг. 1) четко видны петли (лежащие в плоскостях $\{110\}$), составляющие с осью кристалла (направлением $[110]$) углы $\varphi = \pi/3, \pi/2$, и 0 , причем каждое из этих значений встречается одинаково часто. Если тот же отжиг провести, приложив к кристаллу растягивающее напряжение $3,6$ кг/мм², то междоузельные петли, перпендикулярные оси растяжения ($\varphi = 0$), растут [при этом σ совершает положительную работу, и в соответствии с (11) энергия W^i уменьшается] за счет остальных петель, и в результате в кристалле остаются только петли с $\varphi = 0$ (фиг. 2).

В развитой в работах [30] теории эволюции ансамбля D_2 скорость dR/dt изменения радиуса отдельной петли зависит от величины R , угла φ и эффективного пересыщения Δ^* , которое определяется скоростью роста или растворения всех остальных



Фиг. 1. Дислокационная структура кристалла германия после отжига без нагрузки [31].



Фиг. 2. Дислокационная структура кристалла германия после отжига при растягивающем напряжении [31].

петель, а также мощностью $Z(R, \varphi)$ источников новых дислокационных петель и мощностью объемных источников точечных дефектов. Для функций распределения (12) уравнения непрерывности имеют вид

$$\frac{\partial f^+}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f^+ \frac{dR}{dt} \right) = Z^+(R, \varphi), \quad (13a)$$

$$\frac{\partial f^-}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f^- \frac{dR}{dt} \right) = Z^-(R, \varphi). \quad (13б)$$

При диффузионной эволюции ансамбля D_2 каждая петля не изменяет своей ориентации в процессе роста, поэтому $d\varphi/dt = 0$ и угол φ входит в уравнения (13) как параметр. Далее в работе [30] записываются уравнения, определяющие dR/dt и уравнения баланса вакансий и междоузельных атомов. Решение полной системы уравнений показало, что междоузельные петли, для которых $\cos^2 \varphi < \Delta^*/\kappa$, и вакансионные петли, у которых $\cos^2 \varphi > \Delta^*/\kappa$, растворяются ($\kappa = \frac{\sigma\omega}{kT}$ — безразмерная внешняя нагрузка). При малых t распределения (12) быстро изменяются и зависят от распределений при $t = 0$. При достаточно больших временах зависимость от начальных распределений исчезает и устанавливаются стационарные распределения $f^+(R, \varphi)$ и $f^-(R, \varphi)$, которые позволяют найти скорость диффузионно-дислокационного пластического течения кристалла.

Распределения (12) определяют ансамбль D_2 в случае, когда центры петель расположены в объеме кристалла независимо и равномерно, т. е. в случае пуассоновского ансамбля петель. Для полного вероятностного описания произвольного ансамбля D_2 нужно, в дополнение к (12), задать корреляцию в расположении центров петель одного типа и центров петель разных типов, а также корреляцию радиусов петель, центры которых отстоят друг от друга на заданное расстояние. В теории, развитой в работе [31], такая корреляция не рассматривалась, уравнения (13) решались независимо, а согласование изменения радиуса различных петель происходило через интегральный баланс вещества в кристалле.

Ансамбль D_1^{Π} соответствует дислокационной структуре хорошо отожденных кристаллов, он определяется двумя параметрами: ρ_0^+ и ρ_0^- (средними плотностями соответственно положительных и отрицательных дислокаций). Статистический анализ поля внутренних напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{x})$ в кристалле с ансамблем D_1^{Π} , проведенный в работах [32, 33], показал, что для него характерна большая дисперсия

$$\langle [\sigma_{ij}(\mathbf{x})]^2 \rangle \sim G^2 b^2 \rho_0, \quad \rho_0 = \rho_0^+ + \rho_0^-,$$

и сильная корреляционная связь:

$$\frac{\langle \sigma_{ij}(\mathbf{x}) \sigma_{kl}(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle}{\langle [\sigma_{ij}(\mathbf{x})]^2 \rangle} \sim \ln \frac{L}{|\mathbf{r}|}. \quad (14)$$

В соответствии с (8) средняя величина упругой энергии единицы объема кристалла с ансамблем D_1^{Π} равна

$$\frac{E(V)}{V} \sim \frac{1}{G} \langle [\sigma_{ij}(\mathbf{x})]^2 \rangle \sim Gb^2 \rho_0. \quad (15)$$

В случае, когда возможна генерация дислокаций, которые легко подвижны (например, металлические г.ц.к. кристаллы), кристаллы с ансамблем D_1^{Π} оказываются неустойчивыми при действии весьма низких внешних напряжений: они изменяют свою форму под действием собственного веса [34, 35]. Анализ [36, 37] эволюции дислокационной структуры таких кристаллов показал, что эта неустойчивость обусловлена отмеченными выше особенностями поля $\sigma(\mathbf{x})$, порождаемого ансамблем D_1^{Π} . Интенсивное размножение дислокаций начинается при внешних напряжениях

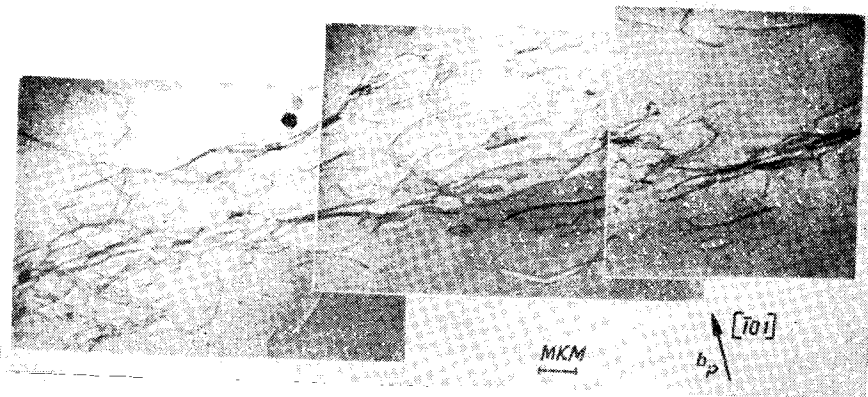
$$\tau \sim (\langle [\sigma_{ij}(\mathbf{x})]^2 \rangle)^{1/2} \sim Gb\rho_0^{1/2},$$

при этом плотность дислокаций ρ растет с увеличением τ экспоненциально:

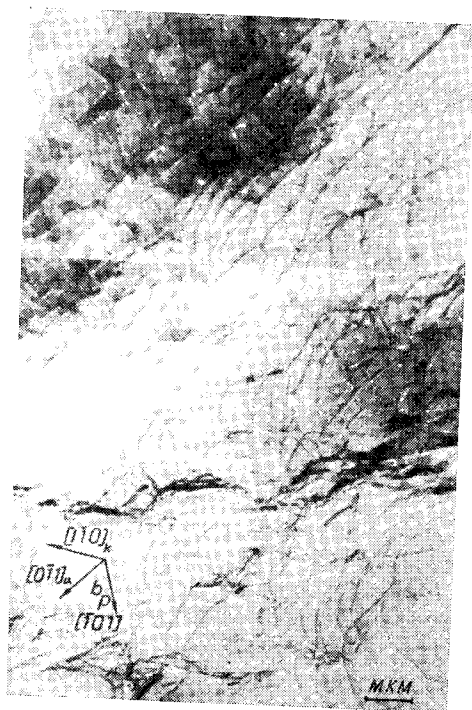
$$\ln(\rho - \rho_0) \sim \frac{\tau}{\tau^*}, \quad \tau^* = 0,4Gb\rho_0^{1/2}. \quad (16)$$

В отличие от исходного ансамбля D_1^{Π} дислокации в пределах скопления, генерированного одним источником, располагаются коррелированно, причем в работе [36] показано, что до тех пор, пока расстояние между плоскостями скольжения превышает $0,1\rho_0^{-1/2}$ (это справедливо для начальной стадии пластической деформации кристалла: $(\rho - \rho_0)/\rho_0 < 10^2$, $e_p < 10^{-4}$), скопления дислокаций, порожденные различными источниками, формируются практически независимо.

Для металлических г.ц.к. кристаллов, вслед за начальной стадией, достигается макроскопический предел текучести ($e_p \approx 10^{-3}$) [34], далее на кривой деформации $\tau(e_p)$ следуют два приблизительно прямолинейных участка: стадия I (легкое скольжение, $d\tau/de_p \sim 10^{-4} G$) и стадия II (быстрое упрочнение, $d\tau/de_p \sim 10^{-3} G$) [38, 39]. В ходе легкого скольжения в объеме кристалла образуется большое количество дислокационных диполей [40]. Образование такой структуры энергетически выгодно: при переходе от ансамбля D_1^{Π} с плотностью ρ_0 к ансамблю диполей с той же плотностью скалярная плотность дислокаций возрастает до $2\rho_0$, а удельная энергия (15) убывает на порядок. В ходе легкого скольжения основной вклад в e_p вносят

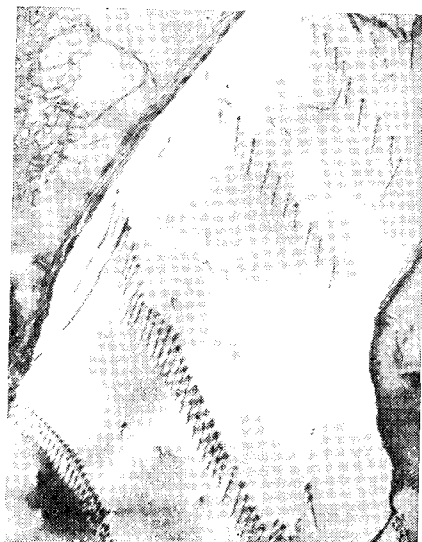
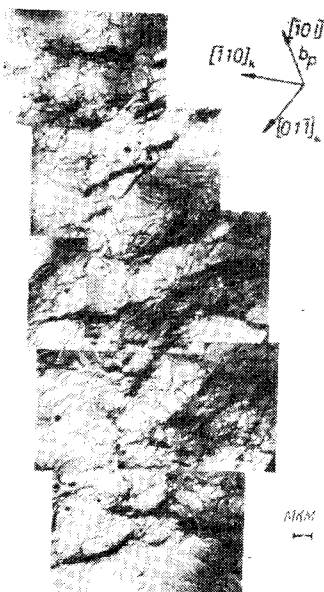


Фиг. 3. Электронно-микроскопическая фотография [40] дислокационной структуры кристалла меди, пластически деформируемого в начале стадии быстрого упрочнения при $T = 78$ К.
 $\tau = 0,3$ кг/мм², $e_p = 0,07$, $\rho = 2 \cdot 10^8$ см/см².



Фиг. 4. Дислокационная структура [40] того же кристалла, что и на фиг. 3, в середине стадии быстрого упрочнения.
 $\tau = 1,2$ кг/мм², $e_p = 0,155$, $\rho = 6 \cdot 10^8$ см/см².

дислокации, прошедшие через весь кристалл [39], среднее число которых (и величина e_p) обратно пропорционально вероятности встречи дислокаций, скользящих в пересекающихся плоскостях [41].



Фиг. 5. Дислокационная структура [40] того же кристалла, что и на фиг. 3 и 4, в конце стадии быстрого упрочнения. $\tau=1,7$ кг/мм², $e_p=0,17$, $\rho=2 \cdot 10^9$ см/см³.

Фиг. 6. Вертикальные ряды дислокаций (дислокационные стенки).

Наиболее интенсивное изменение дислокационной структуры кристалла происходит на стадии быстрого упрочнения, на которой пробег дислокаций много меньше размера L кристалла. Это изменение иллюстрируется на фиг. 3—5. Характерной особенностью этой стадии является образование большого числа плоских скоплений по n дислокаций, плотность которых ρ_c растет, а длина убывает с ростом e_p . Если такие скопления расположены независимо, т. е. образуют ансамбль D_1^{Π} , то, в соответствии с (15), удельная энергия кристалла определяется выражением

$$\frac{E(V)}{V} \sim n^2 b^2 G^2 \rho_c = n G b^2 \rho, \quad (17)$$

где ρ — полная плотность дислокаций. Для $n \sim 10$ при одной и той же полной плотности дислокаций величина (17) на порядок больше, чем (15). Энергия ансамбля плоских скоплений дислокаций, образующегося в стадии быстрого упрочнения, может быть уменьшена за счет выхода дислокаций из скопления и образования их вертикальных рядов [27], типа показанных на фиг. 6. Такая перестройка дислокационной структуры, называемая полигонизацией, происходит, если подвергнуть кристалл отжигу; она приводит (при сохранении скалярной плотности дислокаций) к уменьшению удельной энергии (17), запасенной в кристалле, почти на два порядка (до $0,2 Gb^2\rho$).

Эти оценки показывают, что энергия ансамбля дислокаций существенно зависит от характера их расположения. Поэтому для полного статистического описания дислокационной структуры кристалла заданного типа на разных стадиях его пластической деформации необходимо решить кинетические уравнения, определяющие эволюцию поля индикатора дислокаций, бинарных распределений (7), вероятностей (10) и поля внутренних напряжений (5) в зависимости от внешнего напряжения τ , температуры T , содержания примесей и т. д.

Возрастание плотности дислокаций, которое наглядно иллюстрируют фотографии на фиг. 3—5, вызвано размножением дислокаций. Это явление, характерное для эволюции дислокационной структуры кристаллов, обусловлено свойствами отдельной дислокации и ее способностью увеличивать свою длину при действии внешнего поля. Можно оценить предельную плотность ρ_n дислокаций в кристалле из условия перекрытия их ядер:

$$\rho_n \leq \frac{1}{\pi a^2}, \quad (18)$$

где a — радиус ядра дислокации ($a \sim b$ [27]). Для меди, например, $\rho_n \leq 5 \cdot 10^{14}$ см/см³. Современная техника позволяет выращивать бездислокационные кристаллы. С помощью механического нагружения, тепловой, радиационной и т. п. обработки можно сформировать в таких кристаллах любую дислокационную структуру и, в частности, изменить скалярную плотность дислокаций от 0 до 10^{13} см/см³ [40, 42]. Изменение количества дислокаций в кристалле радикально изменяет многие его свойства (механические, электрические, магнитные, оптические и т. д. [27, 39, 43—45]). Когда плотность дислокаций достигает значений порядка ρ_n , в кристалле сохраняется только ближний порядок, при этом бинарная функция распределения атомов совпадает с экспериментально наблюдаемой у жидкостей [46]. Представление о дислокационной структуре жидкости позволяет не только разумно описать геометрию расположения атомов, харак-

терного для жидкого состояния, но и оценить изменение термодинамических характеристик кристалла при плавлении [47].

Моделирование на ЭВМ процесса плавления [48] показало, что его начало связано с самопроизвольной генерацией скользящих дислокаций в кристалле. Таким образом, статистическое описание эволюции дислокационных ансамблей необходимо не только для развития физической теории пластичности кристаллов, но и для анализа атомных перестроек при их плавлении, а также при описании строения жидкости.

Перевод гл. 1—3 и приложения выполнил Ю. Г. Рудой, а гл. 4—9 — А. В. Ведяев. Перевод гл. 1—4 и приложения редактировал В. З. Кресин; перевод гл. 5—9 редактировал Б. М. Струнин.

В заключение переводчики и редакторы русского издания хотели бы поблагодарить автора за присланный список опечаток и исправлений, которые они постарались учесть при корректуре русского издания.

*В. З. Кресин
Б. М. Струнин*

ЛИТЕРАТУРА

1. Бете Г., Зоммерфельд А., Электронная теория металлов, М. — Л., 1938.
2. Займан Дж., Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах, ИЛ, 1962.
3. Займан Дж., Современная квантовая теория, изд-во «Мир», 1971.
4. Займан Дж., Принципы теории твердого тела, изд-во «Мир», 1974.
5. Пайерлс Р., Электронная теория металлов, ИЛ, 1947.
6. Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.
7. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
8. Абрикосов А. А., Введение в теорию нормальных металлов, изд-во «Наука», 1972.
9. Смирнов А. А., Молекулярно-кинетическая теория металлов, изд-во «Наука», 1966.
10. de Boer J., Physica, **14**, 139 (1948).
11. Nosanov L. N., Phys. Rev., **146**, 120 (1966).
12. Pipes R. V., Fairbank W. M., Phys. Rev., **A4**, 1590 (1971).
13. Померанчук И. Я., ЖЭТФ, **20**, 919 (1950).
14. Андреев А. Ф., Лифшиц И. М., ЖЭТФ, **50**, 2027 (1969).
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, изд-во «Наука», 1964.
16. Григорьев В. Н., Есельсон Б. Н., Михеев В. А., Шульман Ю. Е., Письма в ЖЭТФ, **17**, 25 (1973).
17. Мейерович А. Э., ЖЭТФ, **67**, 744 (1974).
18. Ландау Л. Д., ЖЭТФ, **11**, 592 (1941).
19. «Растворы квантовых жидкостей He³—He⁴», изд-во «Наука», 1973.
20. Боголюбов Н. Н., Известия АН СССР, сер. физ., **11**, 77 (1947).
21. Беляев С. Т., ЖЭТФ, **34**, 417, 433 (1958).
22. Дзялошинский И. Е., Кондратенко П. С., Левченко В. С., ЖЭТФ, **621**, 574 (1972).

23. Дзялошинский И. Е., Кондратенко П. С., Левченков В. С., ЖЭТФ, **62**, 2319 (1972).
24. Дзялошинский И. Е., Кондратенко П. С., ЖЭТФ, **67**, 1195, (1974).
25. Гейликман Б. Т., ФТТ, **15**, 3293 (1973).
26. Гинзбург В. Л., Собянин А. А., Письма в ЖЭТФ, **15**, 343 (1972).
27. Хирт Дж., Лоте И., Теория дислокаций, Атомиздат, М., 1972.
28. Косевич А. М., Основы механики кристаллической решетки, изд-во «Наука», М., 1972.
29. Инденбом В. Л., Орлов А. Н., сб. «Динамика дислокаций», 3, ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1968.
30. Косевич А. М., Саралидзе З. К., Слезов В. В., ФТТ, **6**, 3383 (1964); ЖЭТФ, **50**, 958 (1966); ФТТ, **9**, 895 (1967).
31. Рожанский В. Н., Захаров Н. Д., Слезов В. В., Осипов Г. А., ФТТ, **17**, 381 (1975).
32. Струнин Б. М., ФТТ, **9**, 805 (1967); **13**, 923 (1971).
33. Алексеев А. А., Струнин Б. М., ПММ, **36**, 939 (1972).
34. Young E. W., Shevill F. A., Journ. Appl. Phys., **42**, 230 (1971).
35. Nost V., Nes E., Acta Met., **17**, 13 (1969).
36. Алексеев А. А., Струнин Б. М., ФТТ, **14**, 1075, 2808, (1972).
37. Алексеев А. А., Горячев С. Б., Струнин Б. М., ФТТ, **16**, 3549 (1974).
38. Набарро Ф. Р. Н., Базинский Э. С., Холт Д. Б., Пластичность чистых монокристаллов, изд-во «Металлургия», М., 1967.
39. Бернер Р., Кронмюллер Г., Пластическая деформация монокристаллов, изд-во «Мир», 1969.
40. Maghrabi H., Phil. mag., **23**, 869, 897, 931 (1971).
41. Струнин Б. М., ФТТ, **6**, 1281 (1964).
42. Kamada K., Tanner V. K., Phil. Mag., **29**, 309 (1974).
43. Nabarro F. R. N., Theory of Crystal Dislocations, New York, 1968.
44. Осипьян Ю. А., в сб. «Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения», изд-во «Наука», М., 1972, стр. 115.
45. Никитенко В. И., в сб. «Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения», изд-во «Наука», М., 1972, стр. 136.
46. Jensen E. J., Kristensen W. D., Cotterill R. M. J., Phil. Mag., **27**, 623 (1973).
47. Kristensen W. D., Jensen E. J., Cotterill R. M. J., Phil. Mag., **30**, 229 (1974).
48. Cotterill R. M. J., Kristensen W. D., Jensen E. J., Phil. Mag., **30**, 245 (1974).

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

В последние годы происходит процесс постепенного слияния больших областей металловедения, физики и химии, приводящий к более широкому и общему подходу к твердому телу. Лейтмотивом большинства исследований в так называемой «науке о материалах» (материаловедении) является то, что свойства твердых тел можно понять на основе их структуры. Действительно, огромное разнообразие свойств различных твердых тел отражает наличие целой иерархии взаимосвязанных структур, в том числе электронных, кристаллографических, морфологических и дефектных.

Свойства твердых тел можно изучать с точки зрения металловеда, физика или химика. В любом случае, как совершенно ясно, понимание этих свойств и структуры возможно только на основе квантовой теории и статистической механики. Заслуживает удивления тот факт, что при наличии большого числа отличных учебников по квантовой теории твердого тела считанные единицы их посвящены статистической механике твердого тела. Цель данной книги — дать статистико-механическую основу для изучения твердых тел. Книга рассчитана на студентов, начинающих изучать металловедение, физику или химию.

Важность статистической механики для материаловедения очевидна; оглавление книги дает представление о том, как много различных вопросов этой науки основано непосредственно на статистико-механическом подходе. Последнее обстоятельство иногда упускается из виду, и слишком часто статистическую механику рассматривают просто как инструмент для получения полезных формул, например закона действующих масс или температурной зависимости концентрации вакансий. Автор надеется, что эта книга продемонстрирует ценность статистической механики как метода исследования, приводящего к фундаментальному пониманию свойств твердых тел.

Большая часть материала, представленного в книге, входила в годовой курс, прочитанный автором в школе металлургии и материаловедения при Пенсильванском университете. Студенты с различной подготовкой осваивали этот курс весьма успешно и частично способствовали улучшению содержания и

стиля данной книги. Автор особенно признателен студентам, прослушавшим его специальный курс весной 1967 г. На основе последнего возникли части книги, посвященные точечным дефектам; этому возникновению немало способствовали контакты со студентами, выполнявшими курсовые работы.

Я выражаю признание моим коллегам по школе металлургии и материаловедения при Пенсильванском университете, которые умело сочетали превосходную преподавательскую деятельность с творческой и глубокой исследовательской работой. Их влияние повышало мои собственные усилия; многие вопросы в этой книге обсуждались с ними, и их совет являлся ценным.

Я благодарен Мэри Сулен за ее замечательную работу по перепечатке рукописи. Она была необыкновенно аккуратна и бесконечно терпелива, в результате чего значительно упростилось создание рукописи.

Л. Жирифалько

Филадельфия, Пенсильвания,
январь 1973

ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Научная теория считается верной, если все экспериментально наблюдаемые явления можно описать с помощью небольшого числа общих законов. Это означает, в частности, что, несмотря на непрерывные изменения, происходящие в физических системах, последние обладают некоторыми неизменными устойчивыми свойствами, исходя из которых можно рассчитать поведение систем. Основным понятием при подобном расчете является понятие «состояние изолированной системы». Разумеется, исчерпывающее описание состояния системы можно было бы получить, располагая лишь информацией обо всех экспериментально измеряемых свойствах системы во все моменты времени. Такое описание состояния системы было бы, однако, бесполезным для целей теоретического анализа и противоречило бы исходному предположению о возможности описать свойства системы с помощью небольшого числа общих законов. Наиболее плодотворным общим определением состояния системы является следующее: состоянию системы отвечает минимальная информация, необходимая для расчета свойств системы.

Характер этой основополагающей информации неодинаков в различных областях физической теории; соответственно для осмысленного научного изучения следует конкретизировать понятие состояния.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Первый и второй законы термодинамики дают основу, на которой можно построить взаимосвязи между различными макроскопическими свойствами физических систем. Среди этих свойств — температура, давление, объем, теплоемкость, сжимаемость и т. д. В случае однокомпонентной однофазной системы для описания термодинамического состояния достаточно двух переменных (например, температуры и давления). Все остальные термодинамические свойства определяются далее с по-

мощью уравнений термодинамики. Число переменных f , необходимое для определения термодинамического состояния многофазной многокомпонентной системы, дается правилом фаз:

$$f = C - P + 2, \quad (2.1)$$

где C — число компонент, P — число фаз.

Вообще говоря, имеются три различных типа переменных, которые описывают термодинамическую систему. Выяснение характера этих переменных существенно для понимания связи между термодинамикой и статистической механикой. Указанные три типа термодинамических величин называются

- 1) внешние параметры,
- 2) механические переменные системы,
- 3) немеханические переменные системы.

Внешние параметры определяют условия, при которых система существует, а также связь системы с ее окружением. Сюда относятся такие величины, как внешние электрические и магнитные поля, а также давление, которое оказывает на систему движущийся поршень.

Механические переменные системы — это все величины, которые можно описать, пользуясь понятиями, принятыми в механике, — например энергия и внутреннее давление.

Немеханические переменные являются специфическими именно для термодинамики и не имеют аналога среди понятий обычной механики; к ним относятся температура, энтропия и связанные с ними величины.

Следует сделать два важных замечания.

Во-первых, термодинамика рассматривает только равновесные системы, так что время и вопросы причинности не входят в нее вообще. Равновесные термодинамические системы являются статистическими с макроскопической точки зрения, поэтому приведенное здесь определение состояния вообще непригодно для описания систем, свойства которых изменяются во времени.

Во-вторых, задание состояния системы еще не предопределяет конкретных числовых значений термодинамических величин. Например, если заданы температура и давление газа, термодинамика утверждает, что и объем также является фиксированным, не указывая, однако, числового значения объема. Чтобы найти это значение, необходимо уравнение состояния, которое можно вывести лишь на основе экспериментальных данных или каких-либо других соображений, лежащих за рамками термодинамической теории. В этом смысле термодинамическое описание состояния является неполным.

§ 3. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Вещество состоит из большого числа атомов или молекул, а атомы и молекулы — из электронов, протонов, нейтронов и других частиц. Макроскопические материальные системы представляют собой, таким образом, большие коллективы частиц, так что их можно рассматривать методами механики многих частиц. В классической механике все существенные механические свойства определяются координатами и импульсами частиц; точнее, если нам известны координаты и импульсы каждой частицы в макроскопической изолированной системе в какой-либо момент времени, то мы можем рассчитать все свойства этой системы в любой момент времени. В квантовой механике все существенные свойства можно рассчитать для любого момента времени с помощью волновой функции, которая зависит от координат всех частиц.

Таким образом, определение состояния в механике системы многих частиц является чрезвычайно детализированным. В классической механике — это координаты и импульсы всех частиц в определенный момент времени. В квантовой механике — это волновая функция в определенный момент времени (ее дальнейшее изменение можно найти с помощью дифференциального уравнения второго порядка, в которое входят координаты всех частиц).

Очевидно, механическое определение состояния существенно отличается от термодинамического. Механическое определение является микроскопическим, т. е. требуется знать величины, относящиеся ко всем частицам системы. Кроме того, в него входит понятие временной причинности, так как состояние в любой момент времени определяется состоянием в предшествующий момент. Наконец, механическое определение состояния позволяет, по крайней мере в принципе, проводить конкретные численные расчеты, именно исходя из определения состояния и зная некоторые фундаментальные постоянные (такие, как массу и заряд электрона, а также постоянную Планка), можно вычислить все механические свойства. Термодинамическое определение состояния является макроскопическим, т. е. требуется задать лишь небольшое число переменных; оно не включает понятия причинности и не может дать числовых значений термодинамических величин.

§ 4. ЦЕЛЬ СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Уверенность в единстве научного познания убеждает нас в том, что должна существовать некоторая связь между термодинамическим и механическим определениями состояния материальной системы. Мы будем рассматривать лишь системы,

состоящие из очень большого числа частиц. Разумеется, для таких систем практически невозможно дать описание микроскопического состояния, но даже если бы это оказалось возможным, уравнения движения были бы слишком сложны для решения. Однако по существу мы не заинтересованы в столь детальной информации; все, что нам нужно, — это интерпретировать термодинамические данные в микроскопических терминах. В частности, очень желательно получить метод расчета макроскопических свойств на основе свойств отдельных атомов и таким образом компенсировать внутреннюю неполноту термодинамики. В соответствии с этой программой любой «мост», соединяющий макро- и микроскопическое описание равновесных систем, должен удовлетворять следующим условиям:

1) большую часть микроскопической информации можно опустить, чтобы не иметь дела с огромным числом микроскопических параметров;

2) в то же время необходимо удержать достаточное количество микроскопической информации, чтобы вычислить свойства системы в целом на основе составляющих ее атомов;

3) временная причинность, которой подчиняются явления на микроскопическом уровне, не должна проявляться на макроскопическом уровне;

4) законы термодинамики должны получить микроскопическое обоснование.

Цель статистической механики состоит в том, чтобы построить такой «мост».

Рассмотрим далее равновесную систему, которая содержит большое число N атомов или молекул (например, кристалл, сосуд с водой или газом). Если бы система была полностью изолирована и не взаимодействовала с окружающей средой, то это означало бы, что она находится в одном квантовом состоянии и будет оставаться в нем. Такая система не представляет большого интереса по следующим причинам. Во-первых, ни одну реальную систему нельзя полностью изолировать от ее окружения. Во-вторых, мы не имели бы способа проведения измерений в такой системе, так как сам процесс измерения автоматически приводит к связи системы с ее окружением. Разумеется, в процессе измерения мы стремимся как можно меньше возмущать систему, однако, сколь бы мала ни была возникающая при этом связь, она все же имеется. Поэтому в дальнейшем мы будем предполагать, что система взаимодействует со своим окружением (однако это взаимодействие мало) и свойства окружения достаточно неизменны, в результате чего обеспечивается постоянство во времени измеряемых свойств системы. Например, мы могли бы поместить систему в резервуар постоянной температуры, с которым система непрерывно обменивалась бы раз-

личными малыми порциями энергии. Кроме того, систему можно подвергнуть действию небольших переменных возмущений — таких, как случайные электромагнитные поля, космические лучи или продукты естественной радиоактивности.

Система, которая подобным образом связана с окружающей средой, не может находиться в одном однозначно определенном квантовом состоянии. Наличие случайных возмущений непрерывно переводит систему из одного квантового состояния в другое, так что в течение промежутка времени, малого по макроскопическим масштабам, система многократно проходит через огромное число различных микроскопических состояний. Имея это в виду, нетрудно построить связь между механическими микро- и макропараметрами, считая макроскопические величины средними по времени от величин микроскопических. Пусть, например, система обладает энергией E_i и находится в квантовом состоянии i ; пусть, кроме того, система проводит часть t_i достаточно большого интервала времени t в состоянии i . Тогда термодинамическая энергия U дается выражением

$$U = \frac{1}{t} \sum_i t_i E_i, \quad (4.1)$$

где суммирование проводится по всем состояниям системы, которые она проходит за время t . Это определение требует некоторого пояснения.

Прежде всего, отношение t_i/t не должно зависеть от t , так как в противном случае величина U зависела бы от времени. Это требование могло бы быть строго удовлетворено при стремлении к пределу $t \rightarrow \infty$ в (4.1) (при условии, что указанный предел существует). Однако промежутков времени между атомными взаимодействиями чрезвычайно мал, и мы будем считать в дальнейшем определение (4.1) пригодным, если время t велико по сравнению с временами атомных взаимодействий. Во всяком случае, время, необходимое для термодинамических измерений, всегда достаточно велико и удовлетворяет этому условию.

Кроме того, у нас нет способа точно определить, какие именно квантовые состояния система проходит за время t и как долго она пребывает в каждом из них. Можно с уверенностью утверждать, что за любой конечный промежуток времени система проходит не через все состояния, а лишь через многие. Поскольку при этом взаимодействия с окружением малы и почти постоянны, можно ожидать, что большую часть времени система проводит в состояниях, энергии которых E_i не слишком отличаются от средней энергии U . Следует также ожидать, что все состояния, энергии которых находятся в небольшом, но

конечном интервале ΔU около значения U , дают вклад в среднее значение (4.1), причем этот вклад уменьшается по мере увеличения отклонения E_i от U . Другими словами, отношение t_i/t монотонно убывает с ростом величины $|U - E_i|$. Практически с достаточно большой точностью можно считать, что система проходит через все возможные микроскопические состояния, если только t_i/t убывает достаточно быстро с ростом $|U - E_i|$. Заметим, что отношение t_i/t можно рассматривать как вероятность обнаружить в данный момент систему в состоянии i с энергией E_i .

§ 5. АНСАМБЛИ

Если заданы значения микроскопических параметров, макроскопические свойства можно вычислить с помощью уравнений вида (4.1) при условии, что известны отношения t_i/t . К сожалению, не существует практических способов определения этих отношений, и, следовательно, методика усреднения по времени не приводит к построению эффективного аппарата статистической механики. Для преодоления этих трудностей предложена иная формулировка проблемы связи макроскопических явлений с физикой микромира. Физическое содержание этой формулировки удобнее всего рассматривать, имея не одну, а очень большое число систем. Все эти системы являются точными копиями исходной физической системы и находятся в одинаковых с ней внешних условиях. Соединим теперь мысленно все эти системы в одно сплошное целое, но так, что вокруг каждой индивидуальной системы останется воображаемая граница; такая конструкция называется ансамблем.

Далее следует рассмотреть свойства границ, разделяющих входящие в ансамбль системы. Если каждая граница является абсолютно непроницаемой для любых физических воздействий, то ансамбль называют *микрочаноническим*. Если мы допускаем свободный перенос энергии через границы, то мы получаем *канонический* ансамбль. Если, кроме того, границы являются проницаемыми для частиц вещества, так что системы способны обмениваться не только энергией, но также атомами и молекулами, то ансамбль называют *большим каноническим*. Очевидно, изменяя характер границ между системами, образующими ансамбль, можно получить много разнообразных типов ансамблей. В частности, кроме упомянутых выше, представляет интерес ансамбль постоянного объема, в котором изменения давления могут передаваться от одной системы к другой.

Взаимодействия между системами, входящими в ансамбль, всегда малы, так как число атомов вблизи граничной поверх-

ности много меньше, чем число атомов, составляющих каждую систему, и межмолекулярные силы действуют лишь на очень коротких расстояниях.

На этой стадии идея ансамбля может показаться весьма искусственной. Но она окажется по-настоящему удобной, если представить себе реальную макроскопическую систему как ансамбль, состоящий из систем меньшего размера. Для этого следует просто мысленно разбить систему на большое число «ячеек» так, чтобы в каждую ячейку входило очень большое число атомов, однако размеры ее были бы при этом значительно меньше размеров самой системы. Такое разбиение всегда возможно ввиду огромного числа атомов, составляющих любой макроскопический образец, причем поведение каждой ячейки будет полностью отражать поведение всей системы в целом.

Совершенно ясно, что во всех ансамблях, за исключением микроканонического, будут происходить флуктуации каких-либо физических величин, характеризующих входящие в ансамбль системы. Например, в каноническом ансамбле различные системы будут иметь различные значения энергии в любой заданный момент времени. По существу, при построении ансамбля мы заменили флуктуации, вызванные внешними воздействиями, флуктуациями, связанными с внутренними взаимодействиями между различными системами. При этом сам ансамбль является «сверхсистемой», полностью изолированной от остального мира. При построении ансамбля определенного типа мы в соответствии с принятым условием учитываем флуктуации одних переменных и пренебрегаем флуктуациями других. Например, в большом каноническом ансамбле постоянного объема мы принимаем во внимание флуктуации давления, числа атомов и энергии, тогда как в каноническом ансамбле рассматриваем лишь флуктуации энергии, а в микроканоническом пренебрегаем флуктуациями всех величин. Для системы, находящейся в равновесии, флуктуации, как правило, малы, и ими можно, вообще говоря, пренебречь, если только их учет не является существенным для изучаемой задачи. В качестве примера рассмотрим задачу построения ансамбля, представляющего твердый раствор двух элементов. Если нас интересуют только физические термодинамические величины (такие, как теплоемкость), канонический ансамбль является наиболее подходящим. Если же нас интересует, кроме того, в каком интервале концентраций одной из компонент твердый раствор устойчив, то значительно более удобным является большой канонический ансамбль. Таким образом, выбор ансамбля диктуется характером изучаемой проблемы.

§ 6. СРЕДНИЕ ПО АНСАМБЛЮ

Пользуясь развитым выше представлением об ансамблях, можно следующим образом сформулировать предположение, лежащее в основе метода статистической механики: макроскопические свойства определяются средними значениями по ансамблю от соответствующих микроскопических свойств. Разумеется, это утверждение следует дополнить указаниями, как находить средние значения по ансамблю, что и будет сделано ниже. Справедливость такого утверждения требует, чтобы средние по ансамблю в точности совпадали с соответствующими средними по времени [см. § 4 настоящей главы]. Указанная эквивалентность носит название эргодической гипотезы; несмотря на очень большие усилия, эта гипотеза все еще не доказана, однако представляется весьма правдоподобной. Описание средних по времени и введение понятия об ансамблях, данные выше, внушают интуитивную уверенность в правильности и надежности метода ансамблей для описания физических явлений. Однако, если подходить с позиций математической строгости, то ясно, что мы начинаем строить метод с недоказанных предположений; окончательное подтверждение его правильности может состоять лишь в согласии теории с экспериментальными данными, а также во внутренней согласованности теории и удобстве ее применения.

Рассмотрим далее канонический ансамбль, представляющий некоторую физическую систему в термодинамическом равновесии. Обозначив индексом i возможные квантовые состояния типичной системы, входящей в ансамбль, укажем с помощью чисел $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ число систем ансамбля, находящихся в квантовых состояниях $1, 2, \dots, i, \dots$. В каноническом ансамбле задано лишь значение полной энергии, так что с этим требованием совместимо много различных наборов чисел $\{n_i\}$. Далее, для каждого частного набора n_i возможно большое число квантовых состояний ансамбля в целом. Частный набор n_i будем называть распределением состояний ансамбля, а каждое квантовое состояние всего ансамбля — *комплексом*. Каждый ансамбль может обладать большим числом распределений состояний, а каждому распределению состояний может соответствовать большое число комплексов.

Квантовые состояния ансамбля состоят из квантовых состояний отдельных систем, входящих в ансамбль. При этом отдельные системы взаимодействуют друг с другом очень слабо и являются различимыми, так как имеют макроскопические размеры. Различимость систем означает, что для данного набора $\{n_i\}$, определяющего распределение состояний, полное число комплексов в точности равно числу способов, которыми можно

распределить все входящие в ансамбль системы по всем возможным состояниям одной системы, причем n_1 систем находятся в состоянии 1, n_2 — в состоянии 2 и т. д. Такое разбиение можно провести, так как слабое взаимодействие между системами допускает существование у каждой из них одинакового спектра состояний, а различимость систем приводит к тому, что перестановка двух систем, находящихся в различных состояниях, дает новую волновую функцию ансамбля. Еще одно следствие различимости систем состоит в том, что в каждом квантовом состоянии может находиться неограниченное число индивидуальных систем.

Число комплексов для каждого распределения n_1, n_2, n_3, \dots равно, таким образом, числу способов, которыми можно разместить шары по ящикам так, чтобы в первом из них оказалось n_1 шаров, во втором — n_2 и т. д. (в нашем случае индивидуальные системы, входящие в ансамбль, соответствуют шарам, а квантовые состояния — ящикам). С помощью элементарной комбинаторики находим, что число комплексов $W\{n_i\}$ ¹⁾ для данного распределения $\{n_i\}$ дается выражением

$$W\{n_i\} = \frac{X!}{\prod_i n_i!}, \quad (6.1)$$

где X — полное число систем в ансамбле.

Один из способов записи среднего значения по ансамблю для энергии основан на том, что данному распределению состояний $\{n_i\}$ соответствует одна и та же энергия для всех комплексов $W\{n_i\}$, отвечающих этому распределению.

Определим среднее значение энергии по ансамблю выражением

$$U = \frac{\sum W\{n_i\} E\{n_i\}}{X \sum W\{n_i\}}, \quad (6.2)$$

где $E\{n_i\}$ — энергия ансамбля для данного распределения $\{n_i\}$, а суммирование распространено по всем возможным распределениям. Следует подчеркнуть, что определение (6.2) справедливо, если только каждое квантовое состояние ансамбля имеет одинаковый статистический вес. Под этим понимается следующее: если перенумеровать все возможные квантовые состояния канонического ансамбля, совместимые с требованием равенства полной энергии величине XU , то вероятность обнаружить ансамбль в данном состоянии будет одинакова для всех состояний. В терминах средних по времени это означает, что система проходит

¹⁾ Величина W часто называется статистическим весом рассматриваемой макроскопической системы. — Прим. ред.

все состояния с одинаковой частотой, или, иначе говоря, система проводит равные промежутки времени в каждом состоянии. Это предположение носит название гипотезы о равенстве априорных вероятностей.

Поскольку мы требуем, чтобы полная энергия была постоянной и флуктуации энергии в индивидуальных системах были малы (по крайней мере в среднем), следует ожидать, что существует некоторое распределение $\{n_i\}$, для которого число комплексов очень велико по сравнению с любым другим распределением. Это действительно имеет место, и можно математически строго доказать, что, если пренебречь всеми распределениями, кроме наиболее вероятного, при подсчете среднего по ансамблю будет сделана пренебрежимо малая ошибка. Доказательство не будет приведено здесь, и мы примем соответствующую гипотезу как разумную: в ней утверждается лишь, что наиболее вероятное значение энергии совпадает со средним значением энергии. Ниже будет показано, что флуктуации энергии в среднем очень малы, и этот факт может служить частичным оправданием принятой процедуры. Дальнейшее изложение сильно упрощается при использовании наиболее вероятного распределения, так как тогда среднее по ансамблю можно записать в виде

$$U = \frac{1}{X} \sum_i n_i E_i, \quad (6.3)$$

где E_i — энергия индивидуальной системы ансамбля, находящейся в состоянии i , а суммирование проводится по всем квантовым состояниям типичной индивидуальной системы. Строго говоря, следовало бы каким-либо образом отметить величины n_i (например, чертой или индексом), указав, что они характеризуют теперь наиболее вероятные значения, однако мы не будем усложнять обозначений, так как средние значения вида (6.2) далее использоваться не будут.

§ 7. НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛЯ КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Чтобы сделать определение среднего по ансамблю действительно полезным, необходимо конкретизировать используемый тип ансамбля, который представляет физическую систему, а также связать величины n_i с микроскопическими параметрами. Будем считать, что физическая система погружена в термостат (резервуар) при постоянной температуре, причем система может обмениваться с термостатом только энергией. Тогда соответствующий ансамбль — канонический, и наиболее вероятный набор $\{n_i\}$ дает максимальное число комплексов $W\{n_i\}$, разумеется,

при условии, что как полная энергия ансамбля, так и полное число систем, входящих в ансамбль, являются постоянными. Для нахождения чисел n_i используется метод неопределенных множителей Лагранжа, а именно числа n_i варьируются таким образом, чтобы вариации величин $W\{n_i\}$, U и X обращались в нуль. Это приводит к наиболее вероятным значениям n_i , выраженным через уровни энергии системы. Удобнее рассматривать вариации величины $\ln W\{n_i\}$, так как при этом проще работать с факториалами. Наша задача сводится, таким образом, к определению набора чисел $\{n_i\}$, удовлетворяющих условиям

$$\delta \ln W\{n_i\} = \delta \left[\ln X! - \sum_i \ln n_i! \right] = 0, \quad (7.1)$$

$$\delta(UX) = \delta \sum n_i E_i = 0, \quad (7.2)$$

$$\delta X = \delta \sum n_i = 0. \quad (7.3)$$

Вариация логарифма числа комплексов (а не самой величины $W\{n_i\}$) позволяет упростить факториалы с помощью приближенной формулы Стирлинга, согласно которой для любого большого целого числа Y имеем

$$\ln Y! = Y \ln Y - Y. \quad (7.4)$$

Это приближение весьма точно для больших чисел, и ансамбль всегда можно выбрать достаточно большим, так чтобы все числа n_i были велики. Используя (7.4), можно записать (7.1) в виде

$$\delta \left[X \ln X - X - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \right] = 0, \quad (7.5)$$

или

$$\begin{aligned} \delta X \ln X + X \delta \ln X - \sum_i (\delta n_i \ln n_i + n_i \delta \ln n_i) &= \\ = \delta X \ln X + \delta X - \sum_i (\delta n_i \ln n_i + \delta n_i) &= \\ = \ln X \sum_i \delta n_i - \sum_i \delta n_i \ln n_i = \sum_i \delta n_i \ln \frac{X}{n_i} = 0; \end{aligned} \quad (7.6)$$

при получении (7.6) использовались условия

$$X = \sum_i n_i \quad \text{и} \quad \delta X = \sum_i \delta n_i.$$

Умножим далее уравнения (7.2) и (7.3) соответственно на две постоянные $-\beta$ и $-\alpha$, которые будут определены позднее, и сложим полученные уравнения с (7.6). Тогда получим

$$\sum_i \delta n_i \ln \frac{X}{n_i} - \sum_i \alpha \delta n_i - \sum_i \beta \delta (n_i E_i) = 0, \quad (7.7)$$

или, ввиду того что варьируются лишь числа n_i , а не уровни энергии, имеем

$$\sum_i \delta n_i \left[\ln \frac{X}{n_i} - \alpha - \beta E_i \right] = 0. \quad (7.8)$$

Введя неопределенные множители $-\alpha$ и $-\beta$, мы сделали все слагаемые в сумме независимыми, так что для выполнения (7.8) каждое слагаемое в отдельности должно быть равно нулю:

$$\ln \frac{n_i}{X} = -\alpha - \beta E_i, \quad (7.9)$$

или

$$\frac{n_i}{X} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}. \quad (7.10)$$

Выражение (7.10) называется канонической функцией распределения; оно дает набор наиболее вероятных значений n_i в терминах энергетического спектра типичной системы, входящей в ансамбль. Обычно отношение n_i/X обозначается сокращенно f_i ; его можно интерпретировать различным образом:

1) как вероятность того, что индивидуальная система ансамбля находится в состоянии i ;

2) как вероятность выбрать из ансамбля индивидуальную систему в состоянии i ;

3) как вероятность того, что в любой момент времени физическая система в тепловом равновесии находится в состоянии i .

Заметим, что f_i является вероятностью обнаружить систему на уровне энергии E_i только в том случае, если отсутствует вырождение, т. е. каждому уровню энергии системы соответствует только одна собственная функция. В противном случае при описании распределения по энергиям следует сгруппировать состояния с одинаковой энергией. Тогда, обозначив через ω_j число собственных функций для уровня энергии E_j , а через p_j — распределение по энергиям, имеем

$$p_j = \omega_j e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}. \quad (7.11)$$

Величина p_j является вероятностью того, что система находится на уровне энергии E_j . Используя распределение по состояниям f_i , следует суммировать по всем состояниям системы, тогда как при использовании распределения по энергиям p_j суммирование следует выполнять по всем уровням энергии.

Постоянные α и β формально можно определить, записав (7.10) в виде

$$e^{\alpha} f_i = e^{-\beta E_i} \quad (7.12)$$

и вычислив затем сумму по всем состояниям. Ввиду того что $\sum_i \dot{f}_i = 1$, получаем

$$e^\alpha = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (7.13)$$

т. е. величина α оказывается выраженной через β ; отсюда

$$\dot{f}_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}. \quad (7.14)$$

Используя далее (7.14), можно получить выражение для средней энергии по ансамблю:

$$U = \sum_i \dot{f}_i E_i = \frac{\sum_i e^{-\beta E_i} E_i}{\sum_i e^{-\beta E_i}}. \quad (7.15)$$

Из этого соотношения можно определить величину β через среднюю энергию. Очевидно, величины α и β играют существенную роль в построении «моста» между микроскопической физикой и термодинамикой. Как будет показано ниже, эти величины имеют непосредственную термодинамическую интерпретацию. Особенно важное значение в термодинамике имеет сумма, стоящая в знаменателе выражения (7.14); ее обозначают специальным символом Z и называют *статистической суммой*,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (7.16)$$

Каноническую функцию распределения часто записывают в виде

$$\dot{f}_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}. \quad (7.17)$$

Канонический ансамбль наиболее часто используется в статистической механике и вполне достаточен для анализа огромного числа разнообразных проблем. Методы, развитые в данном параграфе, можно без труда обобщить на другие типы ансамблей. Прежде чем обсуждать эти обобщения, мы дополним рассмотрение канонического ансамбля: установим связь между статистическим методом и термодинамикой и дадим интерпретацию α и β в терминах термодинамических функций.

§ 8. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ И ТЕРМОДИНАМИКА

Параметры α и β характеризуют ансамбль в целом, а не входящие в него отдельные системы, поэтому именно они должны обеспечить связь между статистической механикой и

термодинамикой. Оказывается, параметры α и β тесно связаны со свободной энергией и температурой соответственно. Покажем, что параметр β обладает свойствами температуры; для этого рассмотрим две физические системы A и B , находящиеся в тепловом равновесии друг с другом. Поскольку каждая из систем находится в равновесии, каждую из них можно представить с помощью канонических ансамблей, для которых функции распределения соответственно имеют вид

$$f_i^A = \frac{1}{Z^A} e^{-\beta^A E_i^A}, \quad (8.1)$$

$$f_j^B = \frac{1}{Z^B} e^{-\beta^B E_j^B}. \quad (8.2)$$

Однако, если объединить обе системы в одну, они также образуют равновесную систему с функцией распределения

$$f_{ij}^{AB} = \frac{1}{Z^{AB}} e^{-\beta^{AB} E_{ij}^{AB}}, \quad (8.3)$$

где f_{ij}^{AB} — вероятность того, что часть A объединенной системы находится в состоянии i , тогда как часть B — в состоянии j ; Z^{AB} — статистическая сумма объединенной системы, а $E_{ij}^{AB} = E_i^A + E_j^B$. Как известно, совместная вероятность двух (независимых) событий равна произведению вероятностей каждого события, так что

$$f_{ij}^{AB} = f_i^A f_j^B. \quad (8.4)$$

Перемножая равенства (8.1) и (8.2) и приравнявая произведение выражению (8.3), находим

$$\frac{1}{Z^A Z^B} e^{-(\beta^A E_i^A + \beta^B E_j^B)} = \frac{1}{Z^{AB}} e^{-\beta^{AB} (E_i^A + E_j^B)}, \quad (8.5)$$

причем статистические суммы имеют вид

$$Z^A Z^B = \sum_{ij} e^{-(\beta^A E_i^A + \beta^B E_j^B)},$$

$$Z^{AB} = \sum_{ij} e^{-\beta^{AB} (E_i^A + E_j^B)}.$$

Перегруппируем теперь члены в (8.5) и представим это равенство в виде

$$(\beta^A - \beta^{AB}) E_i^A + (\beta^B - \beta^{AB}) E_j^B = \ln \frac{Z^{AB}}{Z^A Z^B}. \quad (8.6)$$

Уравнение (8.6) справедливо для любого выбора энергий E_i^A и E_j^B из возможного для них набора значений. При этом левая

часть (8.6) должна быть постоянной, так как правая часть является постоянной. Поскольку далее все значения E_i^A и E_j^B (число которых неограниченно) положительны, то коэффициенты при этих величинах должны обращаться в нуль — только при этом условии левая часть, как и правая, не будет зависеть от индексов i и j . Следовательно,

$$\beta^{AB} = \beta^A = \beta^B \quad (8.7)$$

и

$$Z^{AB} = Z^A Z^B. \quad (8.8)$$

Таким образом, при наличии теплового равновесия между системами A и B требуется, чтобы параметр β , характеризующий ансамбль, был одинаковым для обеих систем. Поскольку именно это свойство является фундаментальным свойством температуры в термодинамике, будем считать β монотонной функцией температуры T :

$$\beta = \beta(T). \quad (8.9)$$

Чтобы найти явный вид этой функции, следует рассмотреть связь между энтропией и каноническим распределением. Изменить равновесное значение энергии можно, изменяя либо f_i , либо E_i , так что в общем случае

$$dU = \sum_i (E_i df_i + f_i dE_i). \quad (8.10)$$

С другой стороны, из термодинамики известно, что

$$dU = T dS - dW, \quad (8.11)$$

где dS — изменение энтропии, связанное с изменением энергии вида (8.10), а dW — работа, которая производится при этом над системой. Уровни энергии E_i могут изменяться только при совершении работы над системой извне; таким образом, если отождествить статистическое уравнение (8.10) и термодинамическое уравнение (8.11), то как следствие получим

$$dW = - \sum_i f_i dE_i, \quad (8.12)$$

а также

$$T dS = \sum_i E_i df_i. \quad (8.13)$$

Согласно формуле (7.17), для канонического распределения имеем

$$E_i = - \frac{1}{\beta} \ln Z - \frac{1}{\beta} \ln f_i. \quad (8.14)$$

Подставляя это выражение в (8.13), для величины dS получаем

$$dS = -\frac{1}{\beta T} \sum_i \ln f_i df_i, \quad (8.15)$$

где использован тот факт, что

$$\sum_i df_i = 0.$$

Так как энтропия является функцией состояния, dS будет полным дифференциалом; тогда, для того чтобы статистический метод был справедлив, правая часть уравнения (8.15) также должна быть полным дифференциалом. Сумму в правой части можно записать в виде

$$dx = d\left(\sum_i f_i \ln f_i\right) = \sum_i \ln f_i df_i, \quad (8.16)$$

где величина x определяется равенством (8.16); тогда (8.15) принимает вид

$$dS = -\frac{1}{\beta T} dx, \quad (8.17)$$

здесь dx — полный дифференциал. Если можно было бы считать величину βT не зависящей от x , мы смогли бы немедленно проинтегрировать выражение (8.17) и найти энтропию. В том, что это действительно так, можно убедиться, если ввести обозначение $-(\beta T)^{-1} = f(x)$ и воспользоваться аддитивным свойством энтропии. Запишем выражение (8.17) для двух систем A и B в виде

$$dS_A = f(x_A) dx_A,$$

$$dS_B = f(x_B) dx_B.$$

Для составной системы AB имеем

$$dS_{AB} = f(x_{AB}) dx_{AB}.$$

Используя определение x и формулу (8.4), нетрудно показать, что

$$dx_{AB} = dx_A + dx_B,$$

$$dS_{AB} = dS_A + dS_B,$$

откуда

$$f(x_A) dx_A + f(x_B) dx_B = f(x_{AB})(dx_A + dx_B) = f(x_A + x_B)(dx_A + dx_B),$$

или

$$[f(x_A) - f(x_A + x_B)] dx_A + [f(x_B) - f(x_A + x_B)] dx_B = 0. \quad (8.18)$$

Однако dx_A и dx_B являются независимыми дифференциалами, так что уравнение (8.18) справедливо лишь при условии

$$f(x_A) = f(x_B) = f(x_{AB}) = f(x_A + x_B). \quad (8.19)$$

В свою очередь уравнение (8.19) может выполняться лишь в том случае, если f не зависит от x , так как характер обеих систем совершенно произволен и единственное требование к ним состоит в наличии теплового равновесия. Таким образом, уравнение (8.17) можно проинтегрировать непосредственно, что дает (с учетом определения x)

$$S = -\frac{1}{\beta T} \sum_i f_i \ln f_i, \quad (8.20)$$

т. е. выражение для энтропии с точностью до произвольной постоянной, которая полагается равной нулю¹⁾.

После того как энтропия оказалась выраженной через функции распределения, можно связать величину β с температурой. Разрешив формулу (8.14) относительно $\ln f_i$ и подставив в (8.20), запишем энтропию в виде

$$S = \frac{1}{T} \sum_i f_i E_i + \frac{1}{\beta T} \sum_i f_i \ln Z, \quad (8.21)$$

или

$$S = \frac{U}{T} + \frac{\ln Z}{\beta T}. \quad (8.22)$$

Из термодинамического уравнения $A = U - TS$, где A — свободная энергия²⁾, имеем

$$S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T}. \quad (8.23)$$

Сравнивая последние два уравнения, получаем

$$A = -\frac{\ln Z}{\beta}. \quad (8.24)$$

Согласно термодинамике,

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N, V}; \quad (8.25)$$

здесь производная берется при постоянном объеме и постоянном числе частиц. Следовательно, энтропию можно найти, продифференцировав (8.24) по температуре. Условие постоянства числа

¹⁾ Разумеется, значение этой постоянной несущественно для термодинамики, поскольку измеримыми являются лишь изменения энтропии. Выбор постоянной, равной нулю, упрощает форму уравнений статистической механики, нисколько не уменьшая их физического смысла и значения.

²⁾ Автор использует термин «Helmholtz free energy», который мы переводим, как это принято в отечественной литературе, «свободная энергия». — Прим. ред.

частиц N выполняется автоматически, а условие постоянства объема V — в том случае, если все величины E_i поддерживаются неизменными. Тогда

$$S = \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln Z + \frac{1}{\beta} \frac{d \ln Z}{dT}. \quad (8.26)$$

Принимая во внимание определение статистической суммы (7.16), находим

$$S = - \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dT} U + \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln Z. \quad (8.27)$$

Наконец, сравнивая это выражение для энтропии с (8.22), получаем

$$\begin{aligned} - \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dT} &= \frac{1}{T}, \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\beta} \right) &= \frac{1}{\beta T}, \end{aligned} \quad (8.28)$$

откуда путем интегрирования в обоих случаях приходим к выводу, что

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (8.29)$$

где k — некоторая постоянная, подлежащая определению. Функциональная зависимость β от температуры, приведенная выше, показывает, что β^{-1} является температурой в статистико-механическом смысле. Постоянная k служит лишь для того, чтобы перевести обычные единицы для температуры в единицы для величины β^{-1} (последняя, как явствует из выражения для функции распределения вероятностей, имеет размерность энергии). Числовое значение k получается после того, как статистическая термодинамика какой-либо конкретной системы проходит сравнение с экспериментом. Так, статистический вывод уравнения состояния идеального газа показывает, что k есть постоянная Больцмана. Постоянная k является универсальной, т. е. одной и той же для всех физических систем.

Заметим, что нам удалось не только интерпретировать величину β , но и получить явные выражения для энтропии (8.20) и свободной энергии (8.24), которые можно окончательно записать в виде

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i \quad (8.30)$$

и

$$A = -kT \ln Z, \quad (8.31)$$

где

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}. \quad (8.32)$$

Кроме того, согласно (8.31) и (7.13), находим, что постоянная α дается выражением

$$\alpha = -\frac{A}{kT}, \quad (8.33)$$

тогда как каноническая функция распределения принимает вид

$$f_i = e^{(A-E_i)/kT}. \quad (8.34)$$

Особую важность имеют уравнения (8.30) и (8.31). Первое из них выражает взаимосвязь между энтропией и понятием вероятности; оно часто используется в качестве определения энтропии через статистические величины, которые служат для нахождения функции распределения. Второе уравнение является основой статистической термодинамики. Именно, если известны энергетические уровни системы, с помощью (8.32) можно найти статистическую сумму; тогда уравнение (8.31) даст свободную энергию. Далее, с помощью уравнений термодинамики можно получить и другие термодинамические функции, например энтропию S и внутреннюю энергию U :

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \quad (8.35)$$

$$U = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V. \quad (8.36)$$

Теплоемкость при постоянном объеме C_V и давление P определяются выражениями

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V, \quad (8.37)$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T, \quad (8.38)$$

а изотермическая сжимаемость κ и коэффициент теплового расширения α соответственно выражениями

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (8.39)$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (8.40)$$

Связь этих величин со свободной энергией дается уравнениями

$$\frac{1}{\kappa} = V\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T, \quad (8.41)$$

$$\frac{\alpha}{\kappa} = -\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T. \quad (8.42)$$

В принципе для вычисления термодинамических свойств любой системы, представленной каноническим ансамблем,

достаточно знать лишь статистическую сумму. Для этого следует, найдя статистическую сумму для рассматриваемой системы, использовать выражение (8.31) для свободной энергии, а затем применить те из соотношений термодинамики, которые необходимы для вычисления интересующей нас величины. Разумеется, указанная процедура имеет смысл только для замкнутых систем, в которых отсутствует обмен атомов или молекул с окружающей средой, — именно в этом состоит одно из условий применимости канонического ансамбля. Для описания открытых систем необходимы более общие методы.

При практическом применении метода статистической суммы возникает еще одна трудность. Внимательный анализ приведенных выше формул показывает, что все производные термодинамических величин можно разделить на две группы — в одной из них дифференцирование проводится при постоянном объеме, в другой это условие не соблюдается. Очевидно, вычислить производные, входящие в первую группу, проще — для этого достаточно сравнить, например, вычисление C_V и P . Температура явно входит в статистическую сумму, так что, если известны уровни энергии E_i , теплоемкость можно найти непосредственным дифференцированием согласно (8.37). С другой стороны, при нахождении давления, согласно (8.38), температура поддерживается постоянной и дифференцировать следует по объему. Однако объем входит в статистическую сумму лишь неявно через зависимость уровней энергии от объема; поэтому, кроме самих уровней энергии, нам необходимо знать, как именно они зависят от объема. Характер этой зависимости редко известен с большой точностью, в особенности в теории твердого тела, поэтому приходится применять различного рода приближения. Таким образом, теории, в которых анализируется поведение теплоемкости, можно развить достаточно стройно и последовательно. При построении же теории уравнения состояния твердого тела, связывающей между собой величины P , V и T на основе соотношения (8.38), приходится довольствоваться значительно меньшей степенью точности из-за недостаточной информации об объемной зависимости уровней энергии. Вообще говоря, величины «при постоянном объеме» находить с помощью статистической суммы для канонического ансамбля значительно проще, чем величины, связанные с производными по объему.

Несмотря на указанные выше ограничения, канонический ансамбль является наиболее полезным и наиболее широко распространенным, в особенности для решения элементарных проблем. Это связано с тем, что очень часто интерес представляют простые замкнутые системы, для построения последовательной теории которых достаточно знать свойства «при постоянном объеме». Кроме того, для некоторых важных систем, например иде-

ального газа и свободного электронного газа, нам известна зависимость уровней энергии от объема, так что в этих случаях никаких трудностей не возникает.

§ 9. БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Предположим теперь, что мы хотим описать систему, в которой наряду с флуктуациями энергии возможны флуктуации числа составляющих ее атомов или молекул. Чтобы упростить обозначения, будем считать, что система состоит из двух компонент 1 и 2. Образует теперь большой канонический ансамбль, в котором полное число молекул обоих типов, а также полная энергия системы являются постоянными. Однако между системами, входящими в ансамбль, возможен обмен молекулами и энергией. Пусть $n_j(N_1, N_2)$ — число входящих в ансамбль систем, содержащих N_1 молекул типа 1, N_2 молекул типа 2 и находящихся в квантовом состоянии j . Разумеется, для каждой пары значений N_1 и N_2 существует различный спектр квантовых состояний, так что возможные уровни энергии зависят от чисел молекул и обозначаются поэтому $E_j(N_1, N_2)$. Полное число систем в ансамбле определяется выражением

$$X = \sum_{j, N_1, N_2} n_j(N_1, N_2), \quad (9.1)$$

где суммирование проводится по всем возможным квантовым состояниям и по всем возможным значениям чисел N_1 и N_2 . Средние числа молекул каждого типа в каждой из входящих в ансамбль систем даются соответственно выражениями

$$\bar{N}_1 = \frac{1}{X} \sum_{j, N_1, N_2} N_1 n_j(N_1, N_2), \quad (9.2)$$

$$\bar{N}_2 = \frac{1}{X} \sum_{j, N_1, N_2} N_2 n_j(N_1, N_2), \quad (9.3)$$

тогда как средняя энергия в расчете на систему имеет вид

$$U = \frac{1}{X} \sum_{j, N_1, N_2} E_j(N_1, N_2) n_j(N_1, N_2). \quad (9.4)$$

Будем рассуждать аналогично тому, как это мы делали в случае канонического ансамбля, именно найдем число комплексов для данного распределения $n_j(N_1, N_2)$ и определим, когда это число максимально (при условии постоянства полной энергии и полного числа частиц). Комбинаторная задача, возникающая

при этом, аналогична задаче в случае канонического ансамбля, и число комплексов дается выражением

$$W \{n_j(N_1, N_2)\} = \frac{X!}{\prod_{j, N_1, N_2} n_j(N_1, N_2)!}, \quad (9.5)$$

где произведение включает теперь все значения N_1 и N_2 и все квантовые состояния j .

Логарифмируя (9.5), получаем

$$\ln W \{n_j(N_1, N_2)\} = \ln X! - \sum_{j, N_1, N_2} \ln n_j(N_1, N_2)!$$

Беря далее приращения $\ln W \{n_j(N_1, N_2)\}$, \bar{N}_1 , \bar{N}_2 , U и X при изменении $n_j(N_1, N_2)$, приравнявая их нулю и используя приближение Стирлинга, находим

$$\sum_{j, N_1, N_2} \delta n_j(N_1, N_2) \ln \frac{X}{n_j(N_1, N_2)} = 0, \quad (9.6)$$

$$\sum_{j, N_1, N_2} N_1 \delta n_j(N_1, N_2) = 0, \quad (9.7)$$

$$\sum_{j, N_1, N_2} N_2 \delta n_j(N_1, N_2) = 0, \quad (9.8)$$

$$\sum_{j, N_1, N_2} E_j(N_1, N_2) \delta n_j(N_1, N_2) = 0, \quad (9.9)$$

$$\sum_{j, N_1, N_2} \delta n_j(N_1, N_2) = 0. \quad (9.10)$$

Умножив равенства (9.7)–(9.10) на неопределенные множители $-\gamma_1$, $-\gamma_2$, $-\beta$ и $-\alpha'$ соответственно, сложим полученные выражения с (9.6) и приравняем каждое слагаемое нулю. В результате получим

$$f_j(N_1, N_2) = \frac{n_j(N_1, N_2)}{X} = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_j(N_1, N_2)} e^{-(\gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2)}, \quad (9.11)$$

где $f_j(N_1, N_2)$ — большая каноническая функция распределения, дающая вероятность обнаружить систему в квантовом состоянии j с энергией $E_j(N_1, N_2)$, причем система содержит N_1 молекул типа 1 и N_2 молекул типа 2.

Нетрудно установить и связь с термодинамикой. Дифференцируя уравнение (9.4) для энергии, находим

$$dU = \sum_{j, N_1, N_2} E_j(N_1, N_2) df_j(N_1, N_2) + \sum_{j, N_1, N_2} f_j(N_1, N_2) dE_j(N_1, N_2), \quad (9.12)$$

откуда, как и ранее, следует, что первое слагаемое в правой части равно TdS , так как уровни энергии системы могут измениться лишь при совершении работы над системой извне. Следовательно,

$$T dS = \sum_{j, N_1, N_2} E_j(N_1, N_2) df_j(N_1, N_2). \quad (9.13)$$

Определяя $E_j(N_1, N_2)$ из (9.11), подставляя результат в (9.13) и интегрируя, находим

$$S = -\frac{1}{\beta T} \sum_{j, N_1, N_2} f_j(N_1, N_2) \ln f_j(N_1, N_2). \quad (9.14)$$

Рассматривая две различные системы в равновесии, нетрудно показать, что $\beta = \beta(T)$ (как это имело место в случае канонического ансамбля), а также, что βT не зависит от $f_j \ln f_j$.

Определяя $E_j(N_1, N_2)$ из (9.11) и подставляя в (9.4), получаем

$$U = -\frac{1}{\beta} \sum_{j, N_1, N_2} f_j(N_1, N_2) \ln f_j(N_1, N_2) - \frac{\alpha'}{\beta} - \frac{\gamma_1 \bar{N}_1}{\beta} - \frac{\gamma_2 \bar{N}_2}{\beta}; \quad (9.15)$$

последнее выражение следует сравнить с термодинамическим уравнением для открытых систем:

$$U = TS - PV + \mu_1 \bar{N}_1 + \mu_2 \bar{N}_2, \quad (9.16)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы компонент 1 и 2 соответственно. Сравнивая (9.15) и (9.16) и учитывая выражение (9.14) для энтропии, приходим к соотношениям:

$$\frac{\alpha'}{\beta} = PV, \quad (9.17)$$

$$\frac{\gamma_1}{\beta} = -\mu_1, \quad (9.18)$$

$$\frac{\gamma_2}{\beta} = -\mu_2. \quad (9.19)$$

Остается лишь показать, что $\beta = 1/kT$. Определим прежде всего статистическую сумму Q для большого канонического ансамбля:

$$Q = e^{\alpha'}; \quad (9.20)$$

тогда, суммируя в (9.11) по всем значениям N_1, N_2 и j и учитывая, что сумма всех $f_j(N_1, N_2)$ должна равняться единице, находим

$$Q = \sum_{j, N_1, N_2} e^{-\beta E_j(N_1, N_2)} e^{-(\gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2)}. \quad (9.21)$$

Используя определение (9.20), выражение (9.11) нетрудно переписать в виде

$$\ln f_j(N_1, N_2) = -\ln Q - \beta E_j(N_1, N_2) - \gamma_1 N_1 - \gamma_2 N_2. \quad (9.22)$$

Умножим далее все члены уравнения (9.22) на $f_j(N_1, N_2)$ и просуммируем по всем N_1, N_2 и j . Учитывая выражение (9.14) для энтропии и определение средней энергии U и средних чисел молекул \bar{N}_1 и \bar{N}_2 , получаем

$$-\beta TS = -\ln Q - \beta U - \gamma_1 \bar{N}_1 - \gamma_2 \bar{N}_2,$$

или для энтропии имеем

$$S = \frac{1}{\beta T} \ln Q + \frac{U}{T} + \frac{\gamma_1}{\beta T} \bar{N}_1 + \frac{\gamma_2}{\beta T} \bar{N}_2. \quad (9.23)$$

Поскольку величины γ_1 и γ_2 выражаются через химические потенциалы μ_1 и μ_2 согласно (9.18) и (9.19), можно записать

$$S = \frac{1}{\beta T} \ln Q + \frac{U}{T} - \frac{\mu_1 \bar{N}_1}{T} - \frac{\mu_2 \bar{N}_2}{T}. \quad (9.24)$$

Другой вид выражения для энтропии можно получить, исходя из термодинамического равенства для открытых систем:

$$S = \left(\frac{\partial (PV)}{\partial T} \right)_{V, N_1, N_2}; \quad (9.25)$$

последнее можно записать в виде

$$S = -\frac{\alpha'}{\beta^2} \frac{d\beta}{dT} + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha'}{\partial T} \right)_{V, N_1, N_2}, \quad (9.26)$$

где использовано соотношение (9.17), а $\beta(T)$ считается функцией только температуры T . Так как $\alpha' = \ln Q$, имеем

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial T} = \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T}$$

и, согласно (9.21),

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = - \sum_{j, N_1, N_2} \left(\frac{d\beta}{dT} E_j + \frac{d\gamma_1}{dT} N_1 + \frac{d\gamma_2}{dT} N_2 \right) e^{-\beta E_j(N_1, N_2)} e^{-(\gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2)}. \quad (9.27)$$

Однако из (9.18) и (9.19) следует, что $\gamma_1 = -\mu_1 \beta$ и $\gamma_2 = -\mu_2 \beta$; учитывая, что дифференцирование проводится при постоянных значениях N_1 и N_2 , имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_1}{dT} &= -\mu_1 \frac{d\beta}{dT} - \beta \frac{d\mu_1}{dT}, \\ \frac{d\gamma_2}{dT} &= -\mu_2 \frac{d\beta}{dT} - \beta \frac{d\mu_2}{dT}. \end{aligned}$$

Таким образом, выражение (9.27) принимает вид

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = -\frac{d\beta}{dT} \sum_{j, N_1, N_2} (E_j - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2) e^{-\beta E_j(N_1, N_2)} e^{-(\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2)} - \\ - \beta \sum_{j, N_1, N_2} \left[N_1 \frac{d\mu_1}{dT} + N_2 \frac{d\mu_2}{dT} \right] e^{-\beta E_j - \nu_1 N_1 - \nu_2 N_2}; \quad (9.28)$$

деля (9.28) на Q , получаем

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = -\frac{d\beta}{dT} U + \frac{d\beta}{dT} \mu_1 \bar{N}_1 + \frac{d\beta}{dT} \mu_2 \bar{N}_2, \quad (9.29)$$

так как члены, содержащие производные от химических потенциалов, дают в сумме нуль согласно уравнению Гиббса — Дюгема

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{N, V} \bar{N}_1 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{N, V} \bar{N}_2 = 0.$$

Правая часть уравнения (9.28) записана с учетом того, что $f_j(N_1, N_2)$ имеет вид

$$f_j(N_1, N_2) = \frac{e^{-\beta E_j(N_1, N_2)} e^{-(\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2)}}{Q}. \quad (9.30)$$

Подставляя (9.29) в (9.26), окончательно находим

$$S = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dT} \left[-\frac{\ln Q}{\beta} - U + \mu_1 \bar{N}_1 + \mu_2 \bar{N}_2 \right]; \quad (9.31)$$

при этом мы заменили α' на $\ln Q$ согласно (9.20). Сравнивая выражения (9.31) и (9.24), получаем

$$-\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dT} = \frac{1}{T}, \quad (9.32)$$

что находится в полном соответствии с (8.28); отсюда следует равенство

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (9.33)$$

совпадающее с соответствующим выражением для канонического ансамбля. Очевидно, постоянная k должна иметь один и тот же смысл для обоих ансамблей. Это вытекает из возможности рассматривать большой канонический ансамбль как набор канонических ансамблей, каждый из которых включает в себя системы с одинаковыми значениями чисел N_1 и N_2 . Все канонические ансамбли находятся в равновесии друг с другом при одной и той же температуре. Всем им должно соответствовать одно и то же значение β , как легко видеть из обсуждения, проведенного в § 8 данной главы и приводящего к формуле (8.9). Таким путем нетрудно показать, что k является универсальной постоянной для всех ансамблей.

Итак, подведем итог нашему рассмотрению. Для большого канонического ансамбля функция распределения имеет вид

$$f_j(N_1, N_2) = \frac{1}{Q} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j(N_1, N_2) - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2] \right\}; \quad (9.34)$$

где большая статистическая сумма Q дается выражением

$$Q = \sum_{j, N_1, N_2} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j(N_1, N_2) - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2] \right\} \quad (9.35)$$

и связана с термодинамикой соотношением

$$PV = kT \ln Q. \quad (9.36)$$

Другие термодинамические функции можно найти с помощью соответствующих формул термодинамики для открытых систем; например, для энтропии, числа частиц типа 1 и свободной энергии соответственно имеем

$$\left(\frac{\partial (PV)}{\partial T} \right)_{V, \mu_1, \mu_2} = S, \quad (9.37)$$

$$\left(\frac{\partial (PV)}{\partial \mu_1} \right)_{T, V, \mu_2} = \bar{N}_1, \quad (9.38)$$

$$A = \bar{N}_1 \mu_1 + \bar{N}_2 \mu_2 - PV. \quad (9.39)$$

Развитая выше теория простым и очевидным образом обобщается на случай систем, содержащих произвольное число компонент; для таких систем число слагаемых вида $N_j \mu_j$ просто равно числу компонент.

§ 10. АНСАМБЛЬ ПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ

Теоретические предпосылки, лежащие в основе понятия ансамбля, имеют весьма широкую степень общности для ансамблей всех видов. Именно всегда мы находим число комплексов для ансамбля при условии заданного распределения систем с различными разрешенными значениями параметров, флуктуации которых допускаются в данном виде ансамбля. Далее, имеем максимальное число комплексов, изменяя в каждом состоянии число систем при учете соответствующих дополнительных условий. Затем проводим отождествление полученных статистико-механических уравнений с термодинамическими, в ходе которого неопределенные множители принимают конкретные значения.

В каноническом ансамбле постоянного давления¹⁾ число частиц всех типов фиксировано для всех систем, однако допускают-

¹⁾ Этот ансамбль иногда называют изотермически-изобарическим ансамблем. — *Прим. перев.*

ся флуктуации энергии и объема. Соответствующая этому ансамблю изобарическая функция распределения, которая представляет собой вероятность обнаружить систему в квантовом состоянии j с энергией $E_j(V)$, причем объем системы равен V , имеет вид

$$f_j(V) = \frac{1}{Z_P} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j(V) + PV] \right\}; \quad (10.1)$$

здесь Z_P — изобарическая статистическая сумма

$$Z_P \equiv \sum_{j, V} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j(V) + PV] \right\}, \quad (10.2)$$

связанная с термодинамикой соотношением

$$G = -kT \ln Z_P, \quad (10.3)$$

где G — термодинамический потенциал Гиббса ¹⁾.

§ 11. ФЛУКТУАЦИИ ЭНЕРГИИ

В данной книге флуктуациям уделено немного внимания, однако мы покажем, что сформулированные выше статистические методы позволяют описывать флуктуации макроскопических параметров, которые всегда малы в случае обычных систем. Требование малости флуктуаций является необходимым в статистической механике, так как реальные системы, находящиеся в равновесии, проявляют замечательное постоянство своих свойств, и при обычных измерениях флуктуации не обнаруживаются. В этом параграфе мы вычислим флуктуации энергии, которые следует ожидать в системе, находящейся в состоянии теплового равновесия.

Средняя энергия, приходящаяся на каждую систему в каноническом ансамбле, равна U ; отклонение от этой величины у каждой системы с энергией E составляет $E - U$. Нас интересуют флуктуации энергии в среднем, так что, какую бы величину мы ни избрали для характеристики флуктуаций, следует провести операцию усреднения. Среднее отклонение $\overline{(E - U)}$ (черта означает усреднение в статистико-механическом смысле) не годится в качестве меры флуктуаций, так как эта величина тождественно равна нулю. Чтобы убедиться в этом, достаточно записать

$$\overline{E - U} = \sum_j f_j (E_j - U) = \sum_j f_j E_j - U = U - U = 0. \quad (11.1)$$

¹⁾ Автор использует термин «Gibbs free energy», который мы переводим, как это принято в отечественной литературе, «термодинамический потенциал Гиббса», или просто «потенциал Гиббса». — *Прим. перев.*

Средний квадрат отклонения $\overline{(E - U)^2}$ является мерой разброса статистического распределения и может поэтому служить в качестве меры флуктуаций энергии. Указанную величину можно записать так же, как $\overline{E^2} - U^2$, что следует из равенства

$$\overline{(E - U)^2} = \overline{(E^2 - 2EU + U^2)} = \overline{E^2} - 2U^2 + U^2 = \overline{E^2} - U^2. \quad (11.2)$$

Средняя энергия в случае канонического распределения дается выражением

$$U = \frac{\sum_j E_j e^{-E_j/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}. \quad (11.3)$$

Дифференцируя (11.3), для теплоемкости при постоянном объеме получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} (\overline{E^2} - U^2), \quad (11.4)$$

причем последнее соотношение следует непосредственно из определений U и $\overline{E^2}$:

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_j E_j^2 e^{-E_j/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}. \quad (11.5)$$

Таким образом, относительное среднеквадратичное отклонение энергии равно

$$\frac{\overline{E^2} - U^2}{U^2} = \frac{\overline{(E - U)^2}}{U^2} = \frac{C_V kT^2}{U^2}, \quad (11.6)$$

и ожидаемое значение флуктуаций энергии дается квадратным корнем из (11.6):

$$\left[\frac{\overline{(E - U)^2}}{U^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{C_V kT^2}{U^2} \right]^{1/2}. \quad (11.7)$$

Вообще говоря, энергия U физической системы пропорциональна числу частиц N в этой системе; тем же свойством обладает и теплоемкость. Например, как будет показано ниже, для идеального газа $U = 3NkT/2$, где N — число атомов газа. В этом случае теплоемкость равна $3Nk/2$, так что для ожидаемого значения флуктуации энергии идеального газа, согласно формуле (11.7), имеем

$$\left[\frac{\overline{(E - U)^2}}{U^2} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (11.8)$$

Поскольку для макроскопических систем N всегда очень велико ($\sim 10^{20}$ и более), то очевидно, что флуктуации энергии чрезвычайно малы. Аналогичные вычисления и аналогичные результаты справедливы и для других термодинамических параметров.

Определяя различные типы ансамблей, мы дали описание физической ситуации, соответствующей каждому из них; было замечено, однако, что выбор ансамбля обусловлен, как правило, удобством решения конкретных задач. При описании реальной системы допускается использование любого ансамбля, так как флуктуации в системе обычно малы. Поэтому ограничения, наложенные на различные ансамбли, практически не влияют на вычисление физических величин.

§ 12. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ

Одним из наиболее важных результатов статистической механики является явное выражение энтропии через функции распределения вероятностей. Действительно, статистическую механику можно построить, приняв в качестве исходного выражение (8.30) для статистической энтропии канонического ансамбля, постулировав тождественность статистической энтропии и термодинамической и затем найдя максимум выражения (8.30) при дополнительных условиях постоянства средней энергии и числа входящих в ансамбль систем. В данном параграфе мы изучим свойства статистической энтропии для канонического ансамбля:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i. \quad (12.1)$$

При получении этого выражения в § 8 настоящей главы в процессе интегрирования было использовано свойство аддитивности энтропии. Нетрудно показать также и обратное свойство: из определения (12.1) следует $S_{AB} = S_A + S_B$, где A и B — две системы, находящиеся в тепловом равновесии; доказательство этого предоставляем читателю.

Рассмотрим далее связь между энтропией и понятием «хаотичности». Начнем со случая кристалла, находящегося при чрезвычайно низкой температуре. Как известно из опыта, энтропия кристалла возрастает при его нагревании. Известно также, что энтропия жидкости превосходит энтропию твердого тела, а энтропия пара в свою очередь превосходит энтропию жидкости. Из атомистической теории вещества следует, что по мере нагревания, плавления и испарения кристалла составляющие его атомы испытывают все более сильное возбуждение. При низких температурах атомы кристалла локализованы в малых областях вблизи узлов решетки, тогда как в газовой фазе каждый атом движется по совершенно произвольной траектории в пределах

объема сосуда. Указанные соображения приводят к заключению: газ является значительно более «хаотизированной» системой, чем твердое тело. Под этим понимается, что точные положения атомов в газе резко меняются во времени, причем это изменение носит хаотический, непредсказуемый характер. Отсюда следует, что энтропия имеет отношение к степени хаотизации системы.

Эти весьма неопределенные соображения можно уточнить с помощью формулы (12.1). В случае полностью упорядоченной системы вероятность того, что система находится в данном состоянии, пренебрежимо мала для всех состояний, кроме некоторого единственного или небольшой группы состояний. В пределе это означает, что все величины f_i , кроме одной (например, f_m), равны нулю, а $f_m = 1$. Но тогда (12.1) дает

$$S = -k f_m \ln f_m = -k(1) \ln(1) = 0,$$

т. е. статистическая энтропия обращается в нуль в соответствии с интуитивными соображениями. В случае сильно хаотизированной системы, напротив, многие из величин f_i отличны от нуля и примерно равны друг другу. Поскольку все f_i меньше единицы, в сумме (12.1) имеется очень много слагаемых, содержащих логарифмы малых величин. Эти логарифмы отрицательны по знаку и имеют большую абсолютную величину, так что в полном соответствии с интуицией мы находим для энтропии большое положительное значение.

Полезное истолкование статистической энтропии можно получить, подставляя в (12.1) величины n_i/X вместо f_i :

$$S = -k \sum_i \frac{n_i}{X} \ln \frac{n_i}{X}; \quad (12.2)$$

проводя небольшие алгебраические преобразования и учитывая, что $\sum n_i = X$, из (12.2) находим

$$XS = -k \sum_i n_i \ln n_i + kX \ln X. \quad (12.3)$$

Используя далее приближение Стирлинга в форме

$$\begin{aligned} n_i \ln n_i &= \ln n_i! + n_i, \\ X \ln X &= \ln X! + X, \end{aligned} \quad (12.4)$$

преобразуем уравнение (12.3) к виду

$$XS = k \ln \frac{X!}{\prod_i n_i!}. \quad (12.5)$$

Сравнивая полученное выражение с (6.1), видим, что аргумент логарифма дает в точности число комплексов $W\{n_i\}$. Следовательно,

$$XS = k \ln W\{n_i\}, \quad (12.6)$$

откуда ясно, что энтропия ансамбля пропорциональна логарифму числа комплексов. Разумеется, (12.6) относится к равновесному распределению состояний в ансамбле, так как отождествление энтропии с $\sum f_i \ln f_i$ было проведено для равновесных систем. Однако если принять, что для любой системы формула (12.1) *определяет* статистическую энтропию, то (12.6) говорит о том, что применение метода неопределенных множителей Лагранжа к энтропии приводит всегда к правильным результатам.

Предположим далее, что и в случае неравновесных систем энтропию можно определить соотношением (12.1), и рассмотрим изменение энтропии во времени. Дифференцируя (12.1) по времени, имеем

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_i \frac{df_i}{dt} \ln f_i. \quad (12.7)$$

Для дальнейшего следует ввести понятие условных вероятностей перехода. С макроскопической точки зрения система, находящаяся вдали от равновесия, проходит определенную последовательность состояний и в конечном счете достигает равновесия. Статистическая механика на микроскопическом уровне может указать лишь вероятность нахождения системы в данном состоянии. Если система находится в данном состоянии в данный момент времени, то в последующий момент она может находиться в любом из большого числа возможных состояний. Для описания этого факта определим условную вероятность перехода Λ_{ij} так, чтобы величина $\Lambda_{ij} dt$ давала вероятность обнаружить систему в состоянии j в момент времени $t + dt$, если в момент времени t она находилась в состоянии i . Это определение позволяет найти удобное выражение для df_i/dt . Именно, чтобы получить скорость изменения вероятности нахождения системы в состоянии i в момент времени $t + dt$, необходимо рассмотреть вероятность перехода системы из некоторого состояния j в состояние i и вычесть из этой величины вероятность перехода системы из состояния i в некоторое состояние j ; суммируя затем по всем состояниям j , имеем

$$f_i(t + dt) - f_i(t) = \sum_{j \neq i} (f_j \Lambda_{ji} dt - f_i \Lambda_{ij} dt). \quad (12.8)$$

Деля обе части на dt и переходя к пределу $dt \rightarrow 0$, получаем слева производную df_i/dt , т. е.

$$\frac{df_i}{dt} = \sum (f_j \Lambda_{ji} - f_i \Lambda_{ij}). \quad (12.9)$$

[В (12.9) опущено требование $j \neq i$, так как добавление $f_i \Lambda_{ii}$ к первому слагаемому в правой части и вычитание той же величины из второго слагаемого очевидным образом ничего не меняет в выражении для df_i/dt .]

Подставим теперь (12.9) в (12.7); тогда имеем

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_{i,j} (f_j \Lambda_{ji} - f_i \Lambda_{ij}) \ln f_i. \quad (12.10)$$

Переставляя «глухие» индексы суммирования i и j (значение суммы при этом, разумеется, не меняется), можно записать

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_{i,j} (f_i \Lambda_{ij} - f_j \Lambda_{ji}) \ln f_j. \quad (12.11)$$

Складывая уравнения (12.10) и (12.11), деля сумму пополам и частично перегруппировывая члены, находим

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (\ln f_i - \ln f_j) (\Lambda_{ij} f_i - \Lambda_{ji} f_j). \quad (12.12)$$

Чтобы продвинуться дальше, необходимо сделать некоторые предположения относительно величин Λ_{ij} , имеющих смысл вероятности перехода системы, находящейся в состоянии i , в состояние j . *Полное число* переходов системы в единицу времени из состояния i в состояние j пропорционально $f_i \Lambda_{ij}$ и, вообще говоря, не равно числу обратных переходов из состояния j в состояние i . Можно, однако, постулировать, что в состоянии *термодинамического равновесия* эти числа совпадают, т. е.

$$f_i \Lambda_{ij} = f_j \Lambda_{ji} \quad (\text{в состоянии равновесия}); \quad (12.13)$$

этот постулат носит название *принципа детального равновесия*. Согласно этому принципу, выражение (12.12) обращается в нуль, что является достаточным условием равновесия. Поскольку, далее, флуктуации в состоянии равновесия очень малы, практически все состояния, участвующие в установлении детального баланса, очень близки друг к другу по энергиям, так что для большинства этих состояний имеет место $f_i \approx f_j$. Следовательно, уравнение (12.13) позволяет сделать разумное предположение:

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji}. \quad (12.14)$$

Последнее предположение носит название *принципа микроскопической обратимости*. В рассуждениях, приводящих к формулировке этого принципа, фактически предполагается, что он с хорошей точностью выполняется для большого числа физи-

чески важных состояний. Однако при статистическом изучении кинетических явлений принцип микроскопической обратимости часто возводится в ранг постулата и используется для вывода кинетических уравнений. Если принять (12.14), выражение (12.12) будет иметь вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) (f_i - f_j); \quad (12.15)$$

последнее выражение для скорости изменения энтропии удобно потому, что каждое слагаемое в (12.15) положительно. Если, например, $f_i > f_j$, то $\ln f_i > \ln f_j$, и, наоборот, если $f_i < f_j$, то $\ln f_i < \ln f_j$. Таким образом, каждое слагаемое в правой части (12.15) всегда положительно, откуда следует, что энтропия системы, не находящейся в равновесии, всегда возрастает. Другими словами, мы приходим здесь к статистическому выражению второго закона термодинамики.

Важно иметь в виду, что при получении этого результата нам пришлось ввести новый постулат — постулат микроскопической обратимости. Этот постулат не является необходимым и не используется при применении статистической механики к равновесным системам.

§ 13. СТАТИСТИКА ЧАСТИЦ

Во всем предшествующем изложении статистические методы применялись к ансамблям макроскопических систем, и функции распределения всегда относились к вероятности нахождения макроскопической системы в данном состоянии. Макроскопические системы всегда можно снабдить «метками», так что их можно отличить друг от друга; поэтому такие системы подчиняются статистике полностью различимых величин. Имеется, однако, очень много физических задач, в которых физические системы состоят из частиц, очень слабо взаимодействующих друг с другом. Эти задачи удобно рассматривать с помощью статистики самих частиц, получая уравнения для функций распределения по состояниям самих частиц, а не по состояниям всей системы. Существует, однако, тесная взаимосвязь между указанными двумя подходами к статистическим задачам. Если частицы, составляющие физическую систему, практически не взаимодействуют и являются независимыми, то эту систему можно рассматривать как канонический «ансамбль», а каждую частицу — как элемент этого ансамбля. По существу задача сводится к переименованию терминов, использованных при построении теории макроскопического канонического ансамбля;

математическая процедура остается при этом неизменной. Функция распределения f_j для ансамбля становится функцией распределения частиц N_j/N :

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}}, \quad (13.1)$$

где N_j — число частиц в состоянии j , N — полное число частиц, ε_j — энергия частицы в состоянии j . Уравнение (13.1) называется законом распределения *Максвелла — Больцмана* для *почти* независимых частиц (последнее условие всегда предполагалось выполненным). Для применения статистических методов к частицам необходимо, чтобы взаимодействие между ними было пренебрежимо малым. Существенно, однако, чтобы это взаимодействие все же было, иначе частицы не смогли бы обмениваться энергией и прийти в состояние теплового равновесия.

Важно отметить, что распределение Максвелла — Больцмана описывает *различимые* частицы. Однако фундаментальное отличие статистики частиц от статистики ансамблей состоит в том, что частицы атомных размеров *не* являются различимыми. Этот факт следует из квантовой механики и по существу сводится к утверждению: перестановка двух частиц в системе не приводит ни к каким наблюдаемым физическим явлениям. На языке квантовой механики это означает, что перестановка двух частиц может привести не более чем к изменению знака волновой функции системы. В случае систем, волновая функция которых симметрична (т. е. не меняет знак) при перестановке пары частиц, можно показать, что в любом данном состоянии может находиться любое число частиц. В случае систем, волновая функция которых антисимметрична (т. е. меняет знак) при перестановке пары частиц, можно показать, что в любом данном состоянии может находиться не более одной частицы¹⁾. К системам частиц первого типа применима статистика *Бозе — Эйнштейна*, а к системам частиц второго типа — статистика *Ферми — Дирака*.

Означает ли сказанное выше, что распределение Максвелла — Больцмана вообще бесполезно? Это не совсем верно; ниже будет показано, что функции распределения, полученные с учетом симметрии волновых функций, в пределе высоких температур сводятся к несколько исправленной форме распределения

¹⁾ Это утверждение составляет содержание принципа запрета Паули; он следует непосредственно из записи антисимметричной волновой функции системы независимых частиц в виде детерминанта Слэтера, построенного из одночастичных волновых функций.

Максвелла — Больцмана¹⁾). Оказывается, что исправленное распределение Максвелла — Больцмана очень хорошо описывает теорию газообразного состояния всех газов (за исключением гелия) вплоть до очень низких температур. Однако в теории металлов, где электроны проводимости часто рассматриваются как почти независимые частицы, очень существенно использовать статистику Ферми — Дирака.

Прежде чем продолжать изучение квантовой статистики частиц, следует указать на еще одну связь между ансамблями и частицами. Как было установлено, энтропия ансамбля имеет вид

$$XS = k \ln W, \quad (13.2)$$

где W — число комплексов для всего ансамбля. Если каждая система, входящая в ансамбль, состоит из независимых частиц, то можно вычислить число комплексов для каждой системы. Точнее, пусть ω_j — число способов, которыми можно распределить все частицы системы j так, чтобы N_1 частиц находились в состоянии 1, N_2 частиц — в состоянии 2 и т. д. Тогда величина W для ансамбля представляет собой произведение всех ω_j для каждой из систем, и мы имеем

$$XS = k \sum_j \ln W_j. \quad (13.3)$$

Ввиду аддитивности энтропии можно записать тогда энтропию S_j каждой системы j в виде

$$S_j = k \ln \omega_j. \quad (13.4)$$

Ограничиваясь далее изучением статистики одной системы, можно опустить индекс j , в результате получим

$$S = k \ln \omega, \quad (13.5)$$

причем последнее уравнение справедливо независимо от типа используемой статистики. Все различия между статистиками Максвелла — Больцмана, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака связаны с различием в определении величины ω . Проведенная выше процедура еще раз показывает универсальность связи между энтропией и числом комплексов в статистической механике. Эту связь можно использовать как в статистике ансамблей, так и в статистике частиц при условии, что мы умеем вычислять ω . Отсюда следует все дальнейшее содержание статистической механики, так как нахождение максимума энтропии сводится к нахождению максимального числа комплексов. Удобнее,

¹⁾ Соответствующая поправка необходима, чтобы компенсировать предположение о различимости частиц, лежащее в основе статистики Максвелла — Больцмана.

правда, работать непосредственно с энтропией, имея ее статистическую интерпретацию.

Для вычисления ω рассмотрим систему, состоящую из N идентичных, почти независимых частиц, находящихся в заданном объеме. Уровни энергии такой системы многих частиц всегда расположены очень близко друг к другу. При этом уровни энергии всегда можно сгруппировать так, что энергия группы j лежит в интервале $\epsilon_j \pm \Delta\epsilon$, причем частицы, принадлежащие этой группе, могут находиться в ω_j состояниях. Поскольку уровни энергии расположены очень близко друг к другу, всегда можно выбрать $\Delta\epsilon$ так, чтобы эта величина была значительно меньше ϵ_j , но в то же время число ω_j значительно превосходило единицу. Пусть N_j — число частиц, энергии которых лежат в интервале $\epsilon_j \pm \Delta\epsilon$. Систему в целом можно охарактеризовать теперь с помощью следующей схемы:

Номер группы	1, 2, ..., j , ...
Число возможных состояний в группе	$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_j, \dots$
Число частиц в группе	$N_1, N_2, \dots, N_j, \dots$
Энергия частицы в группе	$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_j, \dots$

Заметим, что индекс j относится к группе состояний, которые рассматриваются как почти тождественные, тогда как в статистике ансамблей рассматривались индивидуальные состояния.

Статистический подсчет числа комплексов ω состоит в определении числа способов, которыми можно разместить частицы по всем состояниям (или уровням энергии) во всех группах; каждое такое размещение соответствует состоянию всей системы. Здесь следует рассмотреть три случая.

А. СЛУЧАЙ ФЕРМИ — ДИРАКА

Частицы являются неразличимыми, и в каждом состоянии может находиться не более одной частицы.

Число способов размещения N_j частиц по ω_j уровням энергии с соблюдением этого условия равно

$$\frac{\omega_j!}{N_j! (\omega_j - N_j)!}. \quad (13.6)$$

Число способов размещения частиц по всем индивидуальным состояниям дается произведением величин вида (13.6), так что

$$\omega_{\text{ФД}} = \prod_j \frac{\omega_j!}{N_j! (\omega_j - N_j)!}. \quad (13.7)$$

Индекс ФД указывает, что это число комплексов относится к случаю статистики Ферми — Дирака.

Б. СЛУЧАЙ БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

Частицы являются неразличимыми, и не существует ограничений на число частиц, находящихся на любом уровне энергии. Число способов, которыми N_j частиц можно разместить по ω_j уровням в группе j , равно в этом случае

$$\frac{(\omega_j + N_j - 1)!}{(\omega_j - 1)! N_j!}, \quad (13.8)$$

а полное число способов размещения частиц по всем возможным состояниям дается выражением

$$\omega_{\text{БЭ}} = \prod_j \frac{(\omega_j + N_j - 1)!}{(\omega_j - 1)! N_j!}. \quad (13.9)$$

В. СЛУЧАЙ МАКСВЕЛЛА — БОЛЬЦМАНА

Частицы являются различимыми, и не существует ограничений на число частиц, находящихся на любом уровне энергии. Вычислим прежде всего число способов, которыми можно разместить N частиц в группе по N_j частиц в каждой; это число равно

$$\frac{N!}{\prod_j N_j!}. \quad (13.10)$$

В каждой из этих групп число способов размещений N_j частиц по ω_j уровням равно $\omega_j^{N_j}$; умножая это число на (13.10) и беря произведение по всем j , находим полное число способов размещения всех частиц по всем уровням. Таким образом, в случае Максвелла — Больцмана число комплексов равно

$$\omega_{\text{МБ}} = N! \prod_j \frac{\omega_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (13.11)$$

Плотность вероятности N_j/N , которая дает долю частиц с энергией ϵ_j , можно получить для систем, находящихся в равновесии, путем вычисления максимума ω по отношению к произвольным изменениям величин N_j (при соблюдении условий постоянства полной энергии и полного числа частиц). Процедура полностью аналогична процедуре для канонического ансамбля и применима по тем же соображениям. Мы рассмотрим здесь подробно лишь случай Ферми — Дирака; остальные случаи можно рассмотреть по аналогии.

Из (13.7) имеем

$$\ln \omega_{\text{ФД}} = \sum_j \ln \omega_j! - \sum_j \ln N_j! - \sum_j \ln (\omega_j - N_j)!, \quad (13.12)$$

или, используя приближение Стирлинга,

$$\ln \omega_{\Phi Д} = \sum_j \{ \omega_j \ln \omega_j - N_j \ln N_j - (\omega_j - N_j) \ln (\omega_j - N_j) \}. \quad (13.13)$$

Условие постоянства полной энергии и полного числа частиц означает, что

$$N = \sum_j N_j, \quad (13.14)$$

$$U = \sum_j N_j \varepsilon_j. \quad (13.15)$$

Таким образом, уравнения для нахождения максимума имеют вид

$$\delta \ln \omega_{\Phi Д} = \sum_j \frac{\partial \ln \omega_{\Phi Д}}{\partial N_j} \delta N_j = 0, \quad (13.16)$$

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0, \quad (13.17)$$

$$\delta U = \sum_j \varepsilon_j \delta N_j = 0. \quad (13.18)$$

Умножая (13.17) и (13.18) на величины $-a$ и $-b$ соответственно и складывая результаты с (13.16), получаем сумму независимых слагаемых, которая должна быть равна нулю. Отсюда находим

$$\frac{\partial \ln \omega_{\Phi Д}}{\partial N_j} - a - b \varepsilon_j = 0. \quad (13.19)$$

Вычисляя производную и разрешая уравнение относительно N_j , получаем

$$N_j = \frac{\omega_j}{e^{a+b\varepsilon_j} + 1} \quad (\text{Ферми — Дирак}). \quad (13.20)$$

Действуя по аналогии, в двух других случаях находим

$$N_j = \frac{\omega_j}{e^{a+b\varepsilon_j} - 1} \quad (\text{Бозе — Эйнштейн}), \quad (13.21)$$

$$N_j = N \omega_j e^{-a-b\varepsilon_j} \quad (\text{Максвелл — Больцман}). \quad (13.22)$$

Необходимо заметить, что если экспоненциальные члены в распределениях Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна значительно превосходят единицу ($e^{a+b\varepsilon_j} \gg 1$), оба распределения сводятся к одному и тому же предельному виду

$$N_j = \omega_j e^{-a-b\varepsilon_j} \quad (\text{квазиклассика}). \quad (13.23)$$

В этом пределе отношение N_j/ω_j очень мало, так как в знаменателе функций распределения имеется очень большая вели-

чина. Число частиц должно быть постоянным; следовательно, если $N_j/\omega_j \ll 1$, частицы должны быть довольно редко «разбросаны» по очень широкому интервалу уровней энергии. Но именно выполнение этого условия следует ожидать при высоких температурах, когда наличие большой тепловой энергии способно «забросить» частицы на многочисленные высоко расположенные уровни, куда частицы не могли бы попасть иным образом. Заметим также, что выражение (13.23) совпадает с выражением Максвелла — Больцмана с точностью до множителя N . Наличие этого множителя в распределении Максвелла — Больцмана следует непосредственно из факта различимости частиц в этой статистике. Если произвести поправку «на неразличимость», разделив выражение для ω_{MB} на $N!$, а затем использовать метод неопределенных множителей Лагранжа, мы придем именно к выражению (13.23). Таким образом, выражение (13.23) частично учитывает квантовомеханические эффекты: в нем принята во внимание неразличимость частиц, но не учтена симметрия волновых функций. Это выражение полезно, поскольку при высоких температурах уровни заполнены столь редко, что вероятность обнаружить более одной частицы на данном уровне энергии весьма невелика. Статистику, приводящую к выражению (13.23), мы будем называть квазиклассической.

§ 14. СТАТИСТИКА ЧАСТИЦ И ТЕРМОДИНАМИКА

Имея выражение для статистической энтропии, нетрудно установить связь между статистикой частиц и термодинамикой. Исходным пунктом всех вычислений функций распределения служило вариационное уравнение вида

$$\delta \ln \omega - b \delta U - a \delta N = 0. \quad (14.1)$$

При вычислении функции распределения Ферми — Дирака уравнение вида (14.1) было найдено путем умножения уравнений (13.17) и (13.18) на постоянные величины и последующего сложения полученных уравнений с уравнением (13.16). Уравнение (14.1) справедливо для любых произвольных вариаций; в частности, оно справедливо и для вариаций переменных, соединяющих два равновесных состояния. В этом случае уравнение (14.1) можно записать в обычных дифференциалах в следующем виде:

$$d \ln \omega - b dU - a dN = 0. \quad (14.2)$$

Учитывая, что $S = k \ln \omega$, получаем

$$dS = bk dU + ak dN, \quad (14.3)$$

откуда для системы с постоянным объемом находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = bk \quad (14.4)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V, U} = ak. \quad (14.5)$$

Соответствующие термодинамические выражения для этих производных имеют вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad (14.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V, U} = \frac{\mu}{T}, \quad (14.7)$$

где μ — химический потенциал, или потенциал Гиббса в расчете на частицу. Сравнивая между собой пары уравнений (14.6) и (14.4), а также (14.7) и (14.5), находим

$$bk = \frac{1}{T},$$

$$ak = -\frac{\mu}{T},$$

откуда

$$b = \frac{1}{kT}, \quad (14.8)$$

$$a = -\frac{\mu}{kT}. \quad (14.9)$$

Параметр b имеет тот же самый смысл в статистике частиц, что и параметр β в статистике ансамблей. Однако параметр a связан с потенциалом Гиббса, тогда как a выражается через свободную энергию.

Используя (14.8) и (14.9), можно записать функции распределения для системы частиц в следующем виде:

$$N_j = \frac{\omega_j}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} + 1} \quad (\text{Ферми — Дирак}), \quad (14.10)$$

$$N_j = \frac{\omega_j}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} - 1} \quad (\text{Бозе — Эйнштейн}), \quad (14.11)$$

$$N_j = N\omega_j e^{(\mu - \varepsilon_j)/kT} \quad (\text{Максвелл — Больцман}), \quad (14.12)$$

$$N_j = \omega_j e^{(\mu - \varepsilon_j)/kT} \quad (\text{квазиклассика}). \quad (14.13)$$

В каких случаях следует применять эти различные функции распределения? Напомним, что статистика Ферми — Дирака описывает системы с антисимметричной волновой функцией. Согласно квантовой теории, такие системы состоят из частиц с по-

лучшими значениями спина. Поэтому распределение Ферми — Дирака необходимо при рассмотрении системы почти независимых электронов. Формулы статистики Бозе — Эйнштейна относятся к системам, в которых волновая функция симметрична, а частицы обладают целочисленными значениями спина. Наиболее важным объектом для применения статистики Бозе — Эйнштейна является гелий при низких температурах¹⁾.

Квазиклассическая статистика справедлива для любой системы почти независимых частиц при условии, что

$$e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} \gg 1. \quad (14.14)$$

Точность квазиклассического приближения зависит, таким образом, от значения химического потенциала, а также от температуры; для каждой конкретной системы можно установить, выполняется ли условие (14.14). Можно показать, что условие (14.14) справедливо для всех разбавленных газов при обычных температурах. По существу квантовые поправки становятся существенными только для водорода и гелия при весьма низких температурах.

Наиболее важное применение статистики частиц в физике твердого тела — теория свободных электронов в металле. Для этой системы квазиклассическое условие (14.14) не выполняется, и существенно использовать именно статистику Ферми — Дирака; подробное рассмотрение этого вопроса будет дано ниже.

§ 15. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Определим идеальный газ как такую систему многих частиц, в которой все частицы тождественны, взаимодействуют друг с другом очень слабо и описываются квазиклассической статистикой. Предполагается, что частицы не имеют внутренней структуры, так что их уровни энергии совпадают с уровнями энергии свободной квантовой частицы, помещенной в ящик. Указанное определение приводит к обычным термодинамическим и феноменологическим уравнениям идеального газа.

Рассмотрим далее некоторые полезные термодинамические следствия квазиклассической статистики. Суммируя выражение (14.13) по всем j и определяя из него величину μ , получаем

$$\mu = kT \ln N - kT \ln \sum_j \omega_j e^{-\epsilon_j/kT}. \quad (15.1)$$

Поскольку μ — химический потенциал в расчете на частицу и частицы независимы, умножение (15.1) на N дает термодинамический потенциал Гиббса для системы. Определим далее

¹⁾ Весьма важным примером применения статистики Бозе — Эйнштейна является описание свойств фононного газа в твердом теле. — *Прим. ред.*

статистическую сумму z для частиц в полной аналогии со статистической суммой для канонического ансамбля:

$$z \equiv \sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT}. \quad (15.2)$$

Умножая (15.1) на N и используя определение (15.2), для потенциала Гиббса G получаем

$$G = NkT \ln N - NkT \ln z. \quad (15.3)$$

Энтропию S можно найти из потенциала Гиббса с помощью термодинамической формулы

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad (15.4)$$

так что

$$S = - Nk (\ln N - \ln z) + NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_p. \quad (15.5)$$

Мы видим, что в точном соответствии со статистикой ансамбля статистическая сумма существенным образом входит в статистические термодинамические уравнения. Для вычисления статистической суммы частиц идеального газа следует использовать результаты квантовой теории для уровней энергии свободной частицы в ящике. Если объем ящика равен V , а масса частицы m , то возможные уровни энергии определяются выражением

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (j_1^2 + j_2^2 + j_3^2), \quad (15.6)$$

где j_1, j_2, j_3 — положительные целые числа, определяющие состояние j системы. Для каждого набора (j_1, j_2, j_3) существует в точности одна волновая функция. Уровни энергии расположены так близко друг к другу, что суммирование, определяющее статистическую сумму, можно заменить интегрированием:

$$z = \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon. \quad (15.7)$$

Последнее выражение получается из (15.2), если рассматривать ε как непрерывную переменную и определить величину $\omega(\varepsilon)d\varepsilon$ как число состояний (или уровней энергии), лежащих в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Для вычисления интеграла (15.7) необходимо знать функцию $\omega(\varepsilon)$; ее можно найти, если использовать (15.6) для уровней энергии и выполнить следующую процедуру. Построим трехмерную простую кубическую решетку, в которой ребро каждой элементарной ячейки имеет единичную длину. Каждому узлу решетки соответствуют три целых числа, которые имеют смысл координат, отсчитанных от одного из узлов, принятых за начало

отсчета. Таким образом, мы построили j -пространство, включающее решетку, причем каждый узел решетки в положительном октанте представляет один из уровней энергии частицы. Если j — величина вектора, соединяющего начало отсчета с одним из узлов решетки, то

$$j^2 = j_1^2 + j_2^2 + j_3^2, \quad (15.8)$$

причем (15.6) можно записать в виде

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} j^2. \quad (15.9)$$

Построим теперь вокруг начала координат сферический слой толщиной dj , причем толщина должна быть мала по сравнению с радиусом слоя, однако достаточно велика для того, чтобы в слое находилось большое число узлов решетки. Объем такого слоя равен $4\pi j^2 dj$; с другой стороны, он равен числу содержащихся внутри него узлов решетки, так как объем каждой элементарной ячейки равен единице. Каждый узел в положительном октанте соответствует состоянию частицы. Следовательно, число состояний, находящихся внутри слоя, равно

$$\frac{1}{2} \pi j^2 dj. \quad (15.10)$$

Все, что требуется для получения отсюда числа состояний в данном интервале энергий $d\varepsilon$, — установить связь между $d\varepsilon$ и dj . Эта связь дается выражением (15.9), если рассматривать $\varepsilon_j \rightarrow \varepsilon$ как непрерывную переменную,

$$d\varepsilon = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} 2j dj. \quad (15.11)$$

Определяя отсюда dj и подставляя эту величину в (15.10), находим искомое число состояний с энергией в интервале $d\varepsilon$

$$\omega(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi m V^{2/3}}{h^2} j d\varepsilon. \quad (15.12)$$

Для исключения неудобной величины j из выражения (15.12) определим j из (15.9) (рассматривая вновь $\varepsilon_j \rightarrow \varepsilon$ как непрерывную переменную):

$$j = \frac{2\sqrt{2mV^{1/3}}}{h} \sqrt{\varepsilon}; \quad (15.13)$$

подставим эту величину в (15.12), тогда получим искомую функцию

$$\omega(\varepsilon) = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3} m^{3/2} V \sqrt{\varepsilon}. \quad (15.14)$$

Функция (15.14) называется плотностью состояний и имеет перестепенное значение во всех теориях систем многих невзаимодействующих частиц.

Вернемся теперь вновь к вычислению статистической суммы (15.7). Подставляя (15.14) в (15.7), находим

$$z = \frac{1}{2} CV \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon. \quad (15.15)$$

где через C обозначена комбинация постоянных

$$\frac{1}{2} C \equiv \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3} m^{3/2}. \quad (15.16)$$

Интеграл, входящий в (15.15), является табличным:

$$\int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \frac{kT}{2} \sqrt{\pi kT}; \quad (15.17)$$

подставляя (15.17) и (15.16) в (15.15), получаем

$$z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (15.18)$$

Термодинамические свойства идеального газа можно определить теперь вполне тривиально. Согласно (15.3), потенциал Гиббса равен

$$G = NkT \left[\ln N - \ln V - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right], \quad (15.19)$$

откуда с помощью (15.5) для энтропии имеем

$$S = -Nk \left[\ln N - \ln V - T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P - \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right]. \quad (15.20)$$

Простое выражение для энергии можно получить, непосредственно вычисляя ее на основе функции распределения. Считая, что переход к непрерывному пределу $\varepsilon_j \rightarrow \varepsilon$ совершен, для числа частиц в интервале энергии $d\varepsilon$ имеем

$$N(\varepsilon) d\varepsilon = \omega(\varepsilon) e^{U/kT} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon. \quad (15.21)$$

Тогда полная энергия газа равна

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon = e^{U/kT} \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon, \quad (15.22)$$

или, используя (15.14), имеем

$$U = e^{U/kT} \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3} m^{3/2} V \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon. \quad (15.23)$$

Значение интеграла равно $3\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}/4$, так что

$$U = e^{u/kT} \frac{3(m\pi)^{3/2}\sqrt{2}}{h^3} (kT)^{3/2} V. \quad (15.24)$$

Деля (15.19) на N , получаем величину μ , откуда далее находим

$$e^{u/kT} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{-3/2}; \quad (15.25)$$

объединяя последний результат с (15.24), имеем

$$U = \frac{3}{2} N k T. \quad (15.26)$$

Для получения уравнения состояния запишем энергию в виде

$$U = \sum_j N_j \varepsilon_j, \quad (15.27)$$

откуда

$$dU = \sum_j N_j d\varepsilon_j + \sum_j \varepsilon_j dN_j. \quad (15.28)$$

Предполагая, что характер связи системы с ее окружением допускает совершение работы лишь за счет изменения объема, запишем первый закон термодинамики в виде

$$dU = T dS - P dV. \quad (15.29)$$

В точности аналогично тому, как мы поступали в теории ансамблей, отождествим члены, соответствующие элементарной работе, в последних двух выражениях, считая, что уровень энергии может измениться лишь в результате совершения работы извне. Тогда

$$P dV = - \sum_j N_j d\varepsilon_j \quad (15.30)$$

и

$$P = - \sum_j N_j \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V}. \quad (15.31)$$

Подставляя в (15.31) выражение (14.13) для N_j , имеем

$$P = - e^{u/kT} \sum_j \omega_j e^{-\varepsilon_j/kT} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V}. \quad (15.32)$$

Из определения статистической суммы находим

$$\left(\frac{\partial z}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{kT} \sum_j \omega_j \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V} e^{-\varepsilon_j/kT}, \quad (15.33)$$

так что выражение (15.32) можно записать в виде

$$P = kT e^{\mu/kT} \left(\frac{\partial z}{\partial V} \right)_T. \quad (15.34)$$

С другой стороны, из уравнений (15.1) или (15.3) можно видеть, что величина $\mu = G/N$ определяется через z с помощью формулы

$$e^{\mu/kT} = \frac{N}{z}, \quad (15.35)$$

и окончательно мы получаем давление, выраженное через статистическую сумму,

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T. \quad (15.36)$$

Уравнение состояния следует теперь непосредственно из выражения (15.18); дифференцируя его с учетом (15.36), получаем уравнение состояния идеального газа в обычном виде

$$PV = NkT; \quad (15.37)$$

постоянную k можно отождествить с постоянной Больцмана или газовой постоянной в расчете на частицу.

На основе формул (15.26) и (15.37) можно найти выражение для энтальпии $H = U + PV$ в виде

$$H = \frac{5}{2} NkT. \quad (15.38)$$

Дифференцируя (15.26) и (15.38) по температуре, получаем теплоемкость соответственно при постоянном объеме и постоянном давлении:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk, \quad (15.39)$$

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{5}{2} Nk. \quad (15.40)$$

Используя (15.37), можно записать энтропию только через объем и температуру, т. е. (15.20) примет вид

$$S = - Nk \left[\ln N - \ln V - \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \ln T - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]; \quad (15.41)$$

выражая с помощью (15.37) V через P , для энтропии как функции давления и температуры найдем

$$S = - Nk \left\{ \ln P - \frac{5}{2} \ln T - \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \ln \left[k^{3/2} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] \right\}. \quad (15.42)$$

На этом мы закончим изложение теории идеального газа; в гл. 3 мы разовьем теорию газа Ферми — Дирака применительно к свободным электронам в металлах и полупроводниках.

§ 16. БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ И СТАТИСТИКА ЧАСТИЦ

Функции распределения для статистики частиц были получены в § 13 настоящей главы, причем каждая частица рассматривалась как система, входящая в канонический ансамбль. В силу этого нам пришлось разбивать уровни энергии произвольным образом на группы с примерно равными энергиями, а затем применять к каждой группе комбинаторные формулы. Успех такой процедуры зависит от того, насколько близко друг к другу расположены уровни энергии. Указанного элемента произвола при выводе можно избежать, если использовать большой канонический ансамбль. В данном параграфе мы получили функции распределения частиц, рассматривая этот ансамбль.

Для однокомпонентной системы тождественных невзаимодействующих частиц функция распределения для большого канонического ансамбля имеет вид

$$f_j(N) = \frac{1}{Q} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j(N) - \mu N] \right\}, \quad (16.1)$$

где $E_j(N)$ — энергия системы в состоянии j :

$$E_j(N) = \sum_k n_k \epsilon_k, \quad (16.2)$$

здесь n_k — число частиц, имеющих энергию ϵ_k , а N — полное число частиц, так что

$$\sum_k n_k = N. \quad (16.3)$$

Суммирование в (16.2) проводится по всем состояниям частиц.

Большая статистическая сумма в нашем случае имеет вид

$$Q = \sum_{N, j} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j(N) - \mu N] \right\}. \quad (16.4)$$

Состояние системы определяется целыми числами n_k , так что суммирование по всем N и j можно заменить суммированием по всем значениям (n_1, n_2, n_3, \dots) . Используя (16.2) и (16.3), запишем выражение (16.4) для Q следующим образом:

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [n_1(\epsilon_1 - \mu) + n_2(\epsilon_2 - \mu) + \dots] \right\}; \quad (16.5)$$

тогда (16.1) примет вид

$$f_{n_1, n_2, \dots}(N) = \frac{1}{Q} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [n_1(\epsilon_1 - \mu) + n_2(\epsilon_2 - \mu) + \dots] \right\}; \quad (16.6)$$

здесь мы заменили индекс j эквивалентным ему сложным индексом (n_1, n_2, \dots) . По существу нет необходимости точно

указывать полное число частиц, так как оно определяется заданием всех n_k .

Функция распределения для частиц определяет вероятность нахождения частицы в данном состоянии. Ее можно получить, зная вероятность $f(n_i)$ нахождения n_i частиц в состоянии i . Поскольку (16.6) дает вероятность нахождения n_1 частиц в состоянии 1, n_2 частиц в состоянии 2 и т. д., величину $f(n_i)$ можно определить, суммируя (16.6) по всем значениям n_k , кроме n_i . В результате имеем

$$\begin{aligned} f(n_i) &= \sum_{n_1, n_2, \dots (\neq n_i)} f_{n_1, n_2, \dots} (N) = \\ &= \frac{1}{Q} \sum_{n_1, n_2, \dots (\neq n_i)} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [n_1(\epsilon_1 - \mu) + n_2(\epsilon_2 - \mu) + \dots] \right\}. \end{aligned} \quad (16.7)$$

Однако сумма в (16.7) почти совпадает с суммой (16.5) для Q ; различие состоит в том, что суммирование в (16.7) не распространяется на экспоненциальный множитель, содержащий n_i . После сокращения общих множителей в обеих суммах (16.7) упрощается и принимает вид

$$f(n_i) = \frac{\exp[-n_i(\epsilon_i - \mu)/kT]}{\sum_{n_i} \exp[-n_i(\epsilon_i - \mu)/kT]}. \quad (16.8)$$

Среднее число частиц в состоянии i можно получить, умножая $f(n_i)$ на n_i и суммируя по всем возможным значениям n_i

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i} n_i f(n_i) = \frac{\sum_{n_i} n_i \exp[-n_i(\epsilon_i - \mu)/kT]}{\sum_{n_i} \exp[-n_i(\epsilon_i - \mu)/kT]}. \quad (16.9)$$

Чтобы закончить вывод, следует вычислить суммы в (16.9); именно здесь проявляется различие между статистиками Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна. В случае статистики Ферми — Дирака состояние может быть либо пустое, либо занятое одной частицей, так что n_i может принимать лишь значения 0 или 1, и суммы вычисляются очень просто. В результате имеем

$$\langle n_i \rangle_{\text{ФД}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1}. \quad (16.10)$$

Случай статистики Бозе — Эйнштейна лишь немногим сложнее: в каждом данном состоянии может находиться любое число частиц, так что n_i может принимать любое целое положитель-

ное значение. Суммы, входящие в (16.9), вычисляются с помощью формул

$$\sum_{j=0}^{\infty} x^j = \frac{1}{1-x}, \quad (16.11)$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} jx^j = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (16.12)$$

Окончательно в случае статистики Бозе — Эйнштейна из (16.9) получаем

$$\langle n_i \rangle_{\text{БЭ}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} - 1}. \quad (16.13)$$

Заметим, что, если ω_i состояний выбираются так, что их энергии располагаются вблизи значения ϵ_i , число частиц в этих состояниях будет равно $\omega_i \langle n_i \rangle \equiv N_i$ и выражения (16.10) и (16.13) переходят в выражения (14.10) и (14.11) соответственно.

§ 17. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Состояние системы частиц, подчиняющихся законам классической механики, полностью определяется заданием координат и импульсов всех частиц. Таким образом, если в системе имеется N частиц, ее состояние определяется $3N$ значениями координат частиц (q_1, q_2, \dots, q_{3N}) и $3N$ значениями импульсов частиц (p_1, p_2, \dots, p_{3N}). Обычно говорят, что эти $6N$ переменных определяют $6N$ -мерное пространство, называемое *фазовым пространством* (значения координат и импульсов частиц в любой момент времени определяют фазу системы). Систему можно представить движением точки ($q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}$) в фазовом пространстве.

Разумеется, статистическую механику можно строить на основе такой классической картины; именно это сделал Гиббс до того, как была открыта квантовая теория. Классическая статистическая механика является предельным случаем квантовой статистики, и мы не будем рассматривать ее здесь детально. Однако мы покажем, как выражаются функции распределения вероятностей и статистическая сумма через координаты и импульсы в классическом пределе. Это часто бывает полезным, если можно пренебречь квантовыми эффектами.

Выпишем вновь выражения для плотности вероятности и статистической суммы для канонического ансамбля (см. § 8

настоящей главы):

$$\hat{f}_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT}, \quad (17.1)$$

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}. \quad (17.2)$$

В этих выражениях индекс i относится к квантовым состояниям системы. В классической системе состояние характеризуется, однако, точкой в фазовом пространстве, а энергия состояния зависит от координат и импульсов:

$$E = E(p, q), \quad (17.3)$$

где (p, q) представляет собой набор $3N$ импульсов и $3N$ координат. Ясно тогда, что статистическую сумму по всем квантовым состояниям в (17.2) можно заменить интегралом по всем координатам и импульсам в классическом пределе, так что мы имеем

$$Z_c = C \int e^{-E(p, q)/kT} dp dq, \quad (17.4)$$

где

$$dp dq = dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \quad (17.5)$$

и индекс c означает классический предел.

Введение в (17.4) коэффициента пропорциональности необходимо для того, чтобы сохранить статистическую сумму безразмерной. Произведение дифференциалов $dp dq$ имеет размерность (действие) ^{$3N$} , так что величина C должна иметь размерность (действие) ^{$-3N$} .

Аналогично, классический предел функции распределения вероятности можно получить из (17.1), если потребовать, чтобы эта функция определяла вероятность нахождения представляющей систему точки в области $dp dq$ фазового пространства. Таким образом, выражение (17.1) в классическом пределе имеет вид

$$f(p, q) dp dq = \frac{C}{Z_c} e^{-E(p, q)/kT} dp dq. \quad (17.6)$$

Коэффициенты пропорциональности в (17.6) и (17.4) должны совпадать, чтобы интеграл от плотности вероятности по всем p и q был равен единице.

Теорию классического канонического ансамбля можно развить на основе (17.4) и (17.6) в точности так же, как теорию квантового канонического ансамбля. Все соотношения статистической термодинамики, связывающие термодинамические величины со статистической суммой, остаются неизменными. В частности, свободная энергия дается выражением

$$A = -kT \ln Z_c, \quad (17.7)$$

так что все термодинамические функции классической системы можно вычислить, если известна классическая статистическая сумма.

Если теория идеального газа строится на основе соотношения (17.4), все результаты § 15 настоящей главы остаются в силе при условии, что

$$C = h^{-3N}. \quad (17.8)$$

Наличие в этом выражении постоянной Планка можно понять на основе следующих физических рассуждений. Разобьем классическое фазовое пространство на ячейки объемом h^{3N} каждая. Согласно принципу неопределенности, координаты и импульсы частиц можно измерить с точностью до

$$\delta p_j \delta q_j = h, \quad (17.9)$$

где δp_j и δq_j — пределы точности при одновременном измерении p_j и q_j . Следовательно, все точки фазового пространства в пределах одной ячейки объемом h^{3N} должны рассматриваться как представляющие одно состояние. Тогда в элементе фазового объема

$$(\Delta p \Delta q)_k = (\Delta p_1 \Delta q_1 \Delta p_2 \Delta q_2 \dots \Delta p_{3N} \Delta q_{3N})_k \quad (17.10)$$

полное число различных возможных состояний дается выражением ¹⁾

$$\frac{(\Delta p \Delta q)_k}{h^{3N}}. \quad (17.11)$$

Соответствующая поправка должна быть внесена и в статистическую сумму (17.2), где следует сгруппировать все состояния, лежащие в области $(\Delta p \Delta q)_k$

$$Z = \sum_k e^{-E_k/kT} \frac{(\Delta p \Delta q)_k}{h^{3N}}. \quad (17.12)$$

Справедливость результата (17.12) зависит от выбора области $(\Delta p \Delta q)_k$: она должна быть достаточно большой, чтобы в ней содержалось достаточно много возможных состояний, и в то же время — достаточно малой, чтобы энергия этих состояний практически не менялась в пределах области. Тогда сумму в (17.12) можно заменить интегралом по фазовому пространству, а $\Delta p \Delta q$ — дифференциалами. При этом получим

$$Z_c = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-E(p, q)/kT} dp dq, \quad (17.13)$$

¹⁾ Формула (17.11) вытекает из правил квантования Бора — Зоммерфельда (см., например, [9]). — *Прим. ред.*

что совпадает с выражением (17.4), если положить в нем $C = h^{-3N}$.

Если используются декартовы координаты, энергия системы имеет вид

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(q), \quad (17.14)$$

где p_i — импульс i -й частицы, m_i — ее масса, а $\Phi(q)$ — потенциальная энергия системы, зависящая от всех координат. Используя (17.14) и (17.8), перепишем (17.6) и (17.4) в виде

$$f(p, q) = \frac{\exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right) e^{-\Phi(q)/kT}}{\int \exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right) e^{-\Phi(q)/kT} dp dq}, \quad (17.15)$$

$$Z_c = \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right) e^{-\Phi(q)/kT} dp dq. \quad (17.16)$$

Интегрирование в выражениях (17.15) и (17.16) проводится по всем координатам и импульсам. При этом интегралы по импульсам можно вычислить явно и выделить в качестве множителей:

$$\begin{aligned} & \int \exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right) \exp(-\Phi(q)/kT) dp dq = \\ & = \int \exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right) dp \int \exp(-\Phi(q)/kT) dq = \\ & = \int \exp(-p_1^2 / 2m_1 kT) dp_1 \int \exp(-p_2^2 / 2m_2 kT) dp_2 \dots \times \\ & \times \int \exp(-\Phi(q)/kT) dq = \prod_{i=1}^N (2\pi m_i kT)^{1/2} \int \exp(-\Phi(q)/kT) dq. \end{aligned} \quad (17.17)$$

Последнее равенство обусловлено тем, что

$$p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2,$$

$$d\mathbf{p}_i = dp_x dp_y dp_z$$

и

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}. \quad (17.18)$$

Объединяя (17.16) с (17.17), имеем

$$Z_c = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N (2\pi m_i kT)^{3/2} \int e^{-\Phi(q)/kT} dq; \quad (17.19)$$

интеграл в (17.19) берется по всем координатам и называется *конфигурационной статистической суммой*:

$$Z_q \equiv \int e^{-\Phi(q)/kT} dq. \quad (17.20)$$

Если все частицы имеют равные массы, (17.19) принимает вид

$$Z_c = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3N/2} Z_q. \quad (17.21)$$

Выражение (17.15) дает плотность вероятности обнаружения частиц в системе с импульсами (p_1, p_2, \dots) и координатами (q_1, q_2, \dots) . Для нахождения плотности вероятности обнаружения частиц с координатами (q_1, q_2, \dots, q_N) независимо от имеющих у них импульсов следует лишь проинтегрировать (17.15) по всем импульсам. В результате находим

$$\tilde{f}(q) = \int f(p, q) dp = \frac{e^{-\Phi(q)/kT}}{\int e^{-\Phi(q)/kT} dq}. \quad (17.22)$$

Аналогично, плотность вероятности обнаружения частиц с импульсами (p_1, p_2, \dots) независимо от значений координат этих частиц дается выражением

$$\begin{aligned} f(p) &= \int f(p, q) dq = \frac{\exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right)}{\int \exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right) dp} = \\ &= \frac{\exp\left(-\sum_i p_i^2 / 2m_i kT\right)}{\prod_i^N (2\pi m_i kT)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (17.23)$$

Несмотря на то что мы употребляли в этом параграфе термин «классический» при описании некоторых действий, результаты этого параграфа являются по существу квазиклассическими в том смысле, что в них учтена невозможность одновременного определения координат и импульсов с абсолютной точностью. В строго развитой классической статистической механике возможны были бы состояния с совершенно точно определенными значениями p и q , но это привело бы к противоречию даже в тех предельных случаях, где верны полученные выше результаты. Именно наличие постоянной Планка устраняет указанные противоречия, и квазиклассические результаты сохраняют применимость, если температура достаточно высока или массы частиц достаточно велики.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. ГАРМОНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Строгая теория кристаллов должна начинаться с решения квантовомеханического волнового уравнения, включающего явно взаимодействие между всеми электронами и ядрами. Уровни энергии, найденные из этого точного уравнения, можно было бы использовать для определения статистической суммы, а зная ее, вычислить свободную энергию и все интересующие нас термодинамические величины. Такая программа, однако, приводит к непреодолимым техническим трудностям, поэтому нам приходится довольствоваться значительно более скромным подходом, основанным на двух фундаментальных приближениях.

Прежде всего примем во внимание, что ядра значительно тяжелее электронов. Если ядро получает малое смещение, электроны «приспосабливаются» к этому смещению из-за наличия сил взаимодействия между электронами и ядрами. Ввиду малости массы электронов такой процесс происходит за очень короткое время.

Так как изменение положения электронов в кристалле происходит быстро, запаздывание реакции электронов на смещение ядра пренебрежимо мало по сравнению с периодом колебания ядра — на этом основано *адиабатическое* приближение. Другими словами, состояние электронов определяется мгновенными значениями координат ядер, и если нам удастся решить волновые уравнения для электронов, в которые в качестве параметров войдут фиксированные значения координат ядер, мы получим правильное решение, описывающее электронно-ядерную систему.

Адиабатическое приближение позволяет, таким образом, разделить движения ядер и электронов. Если нас интересует только состояние ядер, то влияние электронной системы можно учесть с помощью функции, зависящей лишь от координат ядер: эта функция отвечает потенциальной энергии всего кристалла¹⁾.

¹⁾ Электронные уровни энергии $E_n(R)$ зависят от координат ядер как от параметров. Волновая функция в нулевом приближении адиабатической теории записывается в виде

$$\Psi(R, r) = \psi(r, R) \varphi(R),$$

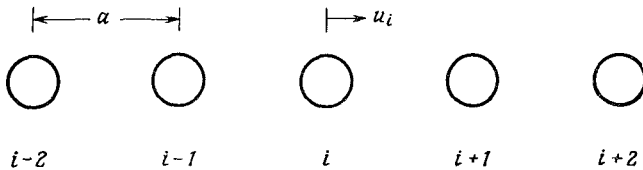
причем в уравнении для функции $\varphi(R)$, характеризующей состояние ионной системы, роль потенциальной энергии играет функция $E_n(R)$. — *Прим. ред.*

Скомбинируем теперь адиабатическое приближение еще с одним, так называемым *гармоническим приближением*. Атомы в кристалле совершают колебания относительно средних положений, и когда они находятся в этих положениях, потенциальная энергия имеет минимальное значение. Если амплитуды колебаний атомов не слишком велики, потенциальную энергию кристалла можно разложить в ряд Тейлора по смещениям от положений равновесия и удержат в нем лишь члены, квадратичные по смещениям, — в этом и состоит гармоническое приближение, которое дает несколько упрощенную модель кристалла.

Гармоническая модель весьма хорошо описывает ряд явлений, особенно поведение теплоемкости. Однако в некоторых случаях требуется ее расширить и уточнить. Например, для корректного описания теплового расширения необходимо включить в потенциал члены третьего и четвертого порядков; для описания свойств металлов при низких температурах требуется дополнить гармоническую модель теорией очень подвижных «свободных» электронов. В целом, однако, гармоническая модель является очень хорошей и представляет собой один из краеугольных камней теории твердого тела.

§ 2. ОДНОМЕРНЫЕ ВОЛНЫ И РАЗЛОЖЕНИЕ ПО НОРМАЛЬНЫМ КОЛЕБАНИЯМ (МОДАМ)

Развивая статистическую термодинамику кристаллов на основе гармонической модели, следует иметь в виду ряд фактов, касающихся колебаний в кристаллах. Эти факты наиболее просто описать, рассматривая модель одномерного кристалла, состоящего из тождественных атомов массы m , расположенных



Фиг. 2.1. Одноатомная цепочка.

вдоль прямой линии. Когда цепочка находится в состоянии механического равновесия, все атомы расположены на равных расстояниях a друг от друга (фиг. 2.1) и потенциальная энергия имеет минимальное значение. Выберем начало отсчета энергии так, чтобы это значение было равно нулю; атомы будем нумеровать индексом i , который пробегает значения от 0 до $N - 1$, где N — полное число атомов; полная длина цепочки тогда рав-

на Na . Обозначим смещение атома i через u_i ; в соответствии с гармонической моделью потенциальную энергию цепочки V можно записать в виде

$$V(u_0, u_1, \dots, u_{N-1}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{ij} u_i u_j, \quad (2.1)$$

где величины C_{ij} определяются по формуле

$$C_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right)_0, \quad (2.2)$$

причем производные берутся в состоянии равновесия, когда все $u_i = 0$. Величины C_{ij} называются *силовыми постоянными* для пары атомов i и j и зависят, таким образом, от разности $i - j$. Точнее, силовые постоянные для пары атомов зависят только от расстояния между ними, но не от абсолютного положения этой пары в пространстве, так что две силовые постоянные C_{ij} и C_{mn} равны друг другу, если $|i - j| = |m - n|$.

Найдем теперь уравнение движения цепочки, используя для этого второй закон Ньютона, записанный в следующем виде:

$$- \frac{\partial V}{\partial u_i} = m \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}, \quad (2.3)$$

где t — время. Таким образом, мы видим, что производная от потенциальной энергии по смещению пропорциональна силе, действующей на атом i . В соответствии с формулой (2.1) имеем

$$- \frac{\partial V}{\partial u_i} = - \sum_j C_{ij} u_j; \quad (2.4)$$

используя (2.4) и (2.3), получаем уравнение движения

$$m \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} + \sum_j C_{ij} u_j = 0. \quad (2.5)$$

Какой вид решения можно ожидать для величины u_i ? Очевидно, u_i может зависеть только от двух переменных: времени и координаты атома в цепочке. Структура уравнения (2.5) указывает на возможную форму зависимости от времени; это уравнение очень похоже на уравнение простого гармонического осциллятора (оно полностью совпадало бы с ним, если бы все слагаемые в сумме были равны нулю, кроме слагаемого $j = i$). С физической точки зрения ясно, что простое гармоническое движение атома в цепочке является одним из возможных. Поэтому попробуем испытать решение следующего вида:

$$u_i = v(i) e^{-i\omega t}, \quad (2.6)$$

где ω — циклическая частота, а $v(i)$ зависит только от i . Вторая производная (2.6) по времени имеет вид

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = -\omega^2 v(i) e^{-i\omega t}; \quad (2.7)$$

подставляя (2.6) и (2.7) в (2.5), находим

$$\sum_j C_{ij} v(j) - m\omega^2 v(i) = 0. \quad (2.8)$$

Таким образом, нам удалось пока показать, что уравнение движения линейной цепочки имеет простые колебательные решения, если набор величин $v(i)$ удовлетворяет уравнению (2.8). Можно продвинуться дальше, используя трансляционную симметрию цепочки. Сдвигая индексы i и j на единицу, из (2.8) имеем

$$\sum_j C_{i+1, j+1} v(j+1) - m\omega^2 v(i+1) = 0. \quad (2.9)$$

Из предыдущего рассуждения, однако, вытекает $C_{i+1, j+1} = C_{ij}$. Следовательно, решения уравнений (2.8) и (2.9) могут различаться не более, чем на постоянный множитель, т. е.

$$v(j+1) = B(1) v(j), \quad (2.10)$$

где $B(1)$ — постоянная. Аргумент 1 указывает на то, что эта величина соединяет два набора решений, отличающихся на единичный сдвиг. Очевидно, аналогичное соотношение сохраняет силу для любого сдвига, например, на l единиц,

$$v(j+l) = B(l) v(j), \quad (2.11)$$

причем для двух сдвигов l и l' имеем

$$B(l+l') = B(l) B(l'). \quad (2.12)$$

Поскольку величина B для суммы сдвигов равна произведению величин B для каждого из отдельных сдвигов, очень удобно ввести параметр σ , с помощью которого можно записать $B(l)$ в экспоненциальной форме

$$B(l) = e^{il\sigma}. \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) является определением σ ; легко видеть, что с его помощью удовлетворяется и уравнение (2.12), так как

$$e^{i(l+l')\sigma} = e^{il\sigma} e^{i'l'\sigma}. \quad (2.14)$$

Чтобы установить другие свойства параметра σ , необходимо рассмотреть концы цепочки. Если цепочка очень длинная, то, как и следует ожидать, концы цепочки не окажут сильного влияния на какие-либо физические свойства всей цепочки. Это утверждение можно доказать строго математически, однако мы не будем

этого делать, поскольку оно физически очевидно. Поведение концов можно описывать поэтому, исходя из соображений удобства. Обычно постулируются периодические граничные условия, согласно которым концы цепочки двигаются синфазно, т. е.

$$u_0 = u_N. \quad (2.15)$$

Нетрудно построить физическую реализацию периодических граничных условий — например, представить, что цепочка свернута в кольцо. Если число атомов в цепочке очень велико, свойства кольца почти тождественны свойствам линейной цепочки. Согласно (2.15), имеем, очевидно,

$$v(N) = v(0), \quad (2.16)$$

откуда, учитывая, что

$$v(N) = B(N)v(0) = e^{iN\sigma}v(0), \quad (2.17)$$

находим

$$e^{iN\sigma} = 1, \quad (2.18)$$

или

$$N\sigma = 2\pi n, \quad (2.19)$$

где n — любое целое число (0, 1, 2, ...). Таким образом, выбор периодических граничных условий позволяет определить набор величин σ , связывающих значения $v(l)$ с $v(0)$ при любом l :

$$v(l) = e^{il\sigma}v(0), \quad (2.20)$$

где значения σ ограничены набором

$$\sigma = 2\pi \frac{n}{N} \quad (n - \text{целое число}). \quad (2.21)$$

Теперь можно вернуться к уравнению (2.6) и записать предложенное пробное решение для смещения в виде

$$u_l = v(0) e^{i(l\sigma - \omega t)}, \quad (2.22)$$

где $v(0)$ — постоянная величина. Уравнение (2.22) имеет вид уравнения плоской волны; положим $\sigma = aq$, где q — новый параметр, тогда

$$u_l = v(0) e^{i(alq - \omega t)}. \quad (2.23)$$

Очевидно, (2.23) описывает плоскую волну, частота которой равна ω , al — расстояние от источника, q — волновое число, умноженное на 2π . Согласно (2.21), q может принимать лишь значения

$$q = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}. \quad (2.24)$$

Стоит заметить, что в силу (2.18) волна, соответствующая значению n , совпадает с волной, отвечающей значению $n + N$.

Следовательно, можно ограничить возможные значения n интервалом от 0 до $N - 1$, тем самым ограничить возможные значения q от 0 до $2\pi/a$. Это даст нам число различных пробных решений u_j , равное числу атомов в цепочке.

Так как величина q имеет смысл волнового числа, мы ожидаем, что существует тесная связь между q и частотой ω ; эту связь можно установить, подставив (2.20) в (2.8). Используя в (2.8) в качестве индексов l и l' вместо i и j , имеем

$$\sum_l C_{l'l} e^{il\sigma} - m\omega^2 e^{il'\sigma} = 0, \quad (2.25)$$

или

$$m\omega^2 = \sum_l C_{l'l} e^{i(l-l')\sigma}. \quad (2.26)$$

Как уже отмечалось, $C_{l'l}$ зависит только от разности $|l - l'|$; это означает, что суммирование в правой части (2.26) идет по $l - l'$, и после его проведения результат не будет зависеть ни от l , ни от l' . Таким образом, уравнение (2.26) по существу дает зависимость ω^2 от σ (или в более употребительной форме от q). Поскольку, согласно (2.24), q может принимать лишь ограниченный набор значений (число которых равно в точности N), частота ω также может принимать лишь N дискретных значений соответственно числу степеней свободы цепочки. Поэтому далее мы будем всегда использовать запись $\omega(q)$, напоминающую о наличии указанной связи.

Итак, мы получили набор частных решений, число которых в точности равно числу степеней свободы кристалла. Для построения общего решения достаточно взять линейную комбинацию всех частных решений вида (2.23), т. е.

$$u_l = \sum_q A_q e^{i[alq - \omega(q)t]}, \quad (2.27)$$

где постоянная $v(0)$ включена в постоянную A_q . Во-первых, заметим, что нам удалось выразить смещения в виде суперпозиции плоских волн. Во-вторых, как легко видеть, (2.27) можно записать следующим образом:

$$u_l = \sum_q \eta_q e^{ialq}, \quad (2.28)$$

где

$$\eta_q = A_q e^{-i\omega(q)t}; \quad (2.29)$$

выражение (2.28) устанавливает связь между двумя различными наборами координат u_l и η_q . Преимущества координат η_q в том, что они обладают независимой друг от друга динамикой, т. е. их динамическая зависимость разделяется, тогда как для координат u_l это не имеет места. Чтобы понять механизм ука-

занного разделения, подставим (2.28) в уравнение движения (2.5). В результате получим

$$m \sum_q \ddot{\eta}_q e^{ialq} + \sum_{l', q} C_{ll'} \eta_q e^{ial'q} = 0, \quad (2.30)$$

или

$$m \sum_q \ddot{\eta}_q + \sum_{l', q} C_{ll'} \eta_q e^{ia(l'-l)q} = 0. \quad (2.31)$$

В силу (2.26) двойная сумма в (2.30) сводится к сумме по q , и мы получаем

$$\sum_q [\ddot{\eta}_q + \omega^2(q) \eta_q] = 0. \quad (2.32)$$

Поскольку координаты η_q являются независимыми, каждое слагаемое в (2.32) также независимо, и сумма обращается в нуль лишь при равенстве нулю каждого слагаемого, т. е.

$$\ddot{\eta}_q + \omega^2(q) \eta_q = 0. \quad (2.33)$$

Этот результат можно было получить, непосредственно дифференцируя (2.29), однако применяя метод, изложенный выше, мы показали, что преобразование координат (2.28) сводит рассматриваемую динамическую задачу к задаче о наборе независимых линейных гармонических осцилляторов. Это важный результат, так как он дает нам способ расчета уровней энергии системы. Уровни энергии не зависят от того, какие координаты используются при описании задачи; в частности, можно считать их уровнями энергии набора осцилляторов, частоты которых определены равенством (2.26).

Чтобы лучше понять характер разрешенных частот $\omega(q)$, вернемся к уравнению движения (2.5). Пусть силы действуют лишь между атомами, являющимися ближайшими соседями, так что $C_{ij} = 0$, если только индексы i и j не соответствуют ближайшим соседям. Тогда (2.5) принимает вид

$$m \frac{d^2 u_l}{dt^2} = c [u_{l+1} + u_{l-1} - 2u_l], \quad (2.34)$$

где c — силовая постоянная для атомов, являющихся ближайшими соседями.

Как было показано выше, (2.23) является решением уравнения (2.5) и, следовательно, также уравнения (2.34), т. е. можно написать

$$\begin{aligned} u_l &= v(0) e^{-i\omega t} e^{ialq}, \\ u_{l+1} &= v(0) e^{-i\omega t} e^{ia(l+1)q}, \\ u_{l-1} &= v(0) e^{-i\omega t} e^{ia(l-1)q}, \\ \frac{d^2 u_l}{dt^2} &= -v(0) \omega^2 e^{-i\omega t} e^{ialq}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

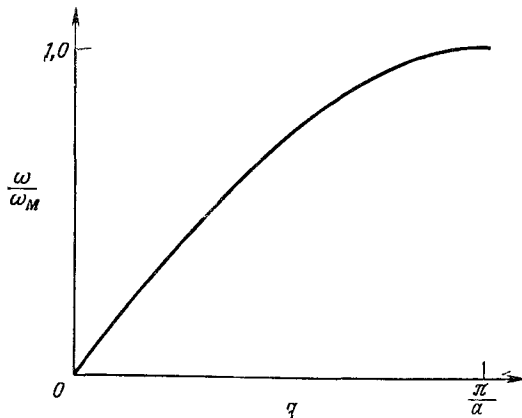
Подставляя выражение (2.35) в (2.34), имеем

$$m\omega^2 = -2c [\cos qa - 1], \quad (2.36)$$

откуда, учитывая, что $\cos qa = 1 - 2 \sin^2(qa/2)$, находим

$$\omega = 2 \left(\frac{c}{m} \right)^{1/2} \sin \frac{qa}{2}. \quad (2.37)$$

Соотношение (2.37) показывает, каким образом частота связи с волновым вектором q , и называется *уравнением дисперсии* для частоты, или просто *дисперсионным уравнением*. Зависимость частоты ω от q представлена на фиг. 2.2.



Фиг. 2.2. Дисперсионное уравнение $\omega = \omega_M \sin(qa/2)$ для одноатомной цепочки с учетом взаимодействия только ближайших соседей.

Из приведенного выше анализа можно получить два следующих важных вывода, справедливых для всех дискретных систем. Во-первых, в этих системах существует максимальная частота, так что волны с частотой, превышающей это значение, вообще не могут распространяться в решетке; для случая нашей цепочки это значение равно $2(c/m)^{1/2}$. Во-вторых, скорость распространения волн не является постоянной, а зависит от частоты. Это можно увидеть, вспомнив определение фазовой скорости

$$v = \lambda v = \frac{\lambda \omega}{2\pi},$$

где λ — длина волны, причем для одноатомной цепочки $\lambda = 2\pi/q$.

Смысл полученных результатов можно лучше понять, если сравнить их с аналогичными результатами для непрерывной струны. Это легко сделать, учтя, что (2.34) является разностным

уравнением, которое переходит в дифференциальное при стремлении разностей к нулю. Так, производя замену

$$\frac{u_{l+1} - u_l}{a} \rightarrow \frac{du}{dx},$$

$$\frac{1}{a} \left[\frac{(u_{l+1} - u_l)}{a} - \frac{(u_l - u_{l-1})}{a} \right] \rightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (2.38)$$

которая означает, что u — непрерывное смещение непрерывной струны, уравнение (2.34) принимает вид

$$m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = ca^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (2.39)$$

совпадающий с видом одномерного волнового уравнения:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v_0^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (2.40)$$

причем скорость распространения волн v_0 дается выражением

$$v_0 = \left(\frac{ca^2}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.41)$$

Легко убедиться прямой подстановкой, что существуют решения уравнения (2.40), имеющие вид

$$u(x, t) = A \exp \left[i \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} x - \omega_0 t \right) \right], \quad (2.42)$$

где A — постоянная величина; эти решения являются периодическими по x и по t с частотой $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ и длиной волны λ_0 :

$$\nu_0 \lambda_0 = v_0. \quad (2.43)$$

Поскольку v_0 является постоянной, (2.43) представляет собой обычное соотношение для среды без дисперсии.

Сравнивая (2.42) с (2.23), мы видим, что между случаями дискретной и непрерывной среды существует определенное соответствие, причем al играет роль x , а q отвечает $2\pi/\lambda_0$. Однако в случае непрерывной среды для частоты отсутствует верхний предел и частота не зависит от длины волны.

Сделаем еще несколько замечаний относительно случая дискретной цепочки. Максимум частоты распространяющихся волн имеет место при таком значении $q = q_M$, при котором синус в (2.37) становится равным единице, так что

$$\frac{q_M a}{2} = \frac{\pi}{2}. \quad (2.44)$$

Поскольку $q = 2\pi/\lambda$, соответствующее минимальное значение длины волны равно

$$\lambda_M = 2a; \quad (2.45)$$

отсюда ясно, что говорить о длине волны по порядку величины меньшей постоянной решетки не имеет смысла в случае дискретной структуры.

Рассмотрим теперь частоты колебаний цепочки, когда длина волны очень велика (т. е. для малых q); разлагая синус в (2.37) и удерживая только первый член, получаем

$$\omega = qa \left(\frac{c}{m} \right)^{1/2} \quad (2.46)$$

или, учитывая, что $\omega = 2\pi\nu$ и $q = 2\pi/\lambda$, имеем

$$\nu = \frac{1}{\lambda a} \left(\frac{c}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.47)$$

откуда, используя (2.41), находим

$$\nu\lambda = v_0. \quad (2.48)$$

Таким образом, в пределе больших длин волн цепочка атомов ведет себя как непрерывная струна. Этот вывод остается справедливым и в случае трех измерений, так что в длинноволновом приближении кристалл можно рассматривать как непрерывное упругое твердое тело.

Проведенное рассмотрение относилось к одномерной модели, однако его легко обобщить на случай трехмерных кристаллов. Волновое число q становится волновым вектором \mathbf{q} , и вместо условия (2.24) получаем

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{N^{1/3}} [n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3], \quad (2.49)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа в интервале от 0 до N , $a \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ и \mathbf{b}_3 — векторы обратной решетки, для которых имеют место соотношения

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (2.50)$$

где \mathbf{a}_i — базисные векторы решетки, определяющие размеры и форму элементарной ячейки, δ_{ij} — дельта-символ Кронекера. Вектор смещения \mathbf{u}_l для l -го атома трехмерного кристалла связан с набором независимых координат типа координат гармонического осциллятора с помощью уравнений, аналогичных (2.26), но обобщенных на случай трех измерений.

Один из общих результатов в механике состоит в следующем: если потенциальная энергия является квадратичной функцией координат, то существует такой набор координат, что уравнения движения для них, записанные в этих координатах, являются уравнениями движения простых гармонических осцилляторов. Это можно доказать непосредственно, не используя введенные нами пробные решения. Указанный набор координат называют

нормальными колебаниями (или модами), и проведенный анализ линейной цепочки сводится к разложению решения по нормальным колебаниям.

§ 3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛА В ГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Согласно гармонической модели, уровни энергии кристалла совпадают с уровнями энергии набора $3N$ независимых простых гармонических осцилляторов. Пусть ν_j — частота моды j ; квантовая теория гласит, что возможные уровни энергии соответствующего осциллятора равны

$$E_n = \left(n_j + \frac{1}{2}\right) h\nu_j, \quad (3.1)$$

где n_j — целые числа от нуля до бесконечности, h — постоянная Планка. Энергия всего кристалла представляется в виде суммы слагаемых вида (3.1), причем $j = 1, 2, \dots, 3N$. Состояние кристалла определяется всеми числами n_j , поэтому энергия этого состояния будет в качестве индекса иметь набор всех колебательных квантовых чисел n_j . Если U_0 — потенциальная энергия кристалла в состоянии, когда все атомы находятся в равновесных положениях, энергия кристалла в состоянии n_1, n_2, \dots, n_{3N} будет равна

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} = U_0 + \sum_{j=1}^{3N} \left(n_j + \frac{1}{2}\right) h\nu_j. \quad (3.2)$$

На основе выражения (3.2) нетрудно построить статистическую сумму для канонического ансамбля. Для этого, как известно, необходимо лишь просуммировать по *всем* состояниям, причем каждое состояние кристалла определяется полным набором целых чисел (по одному для каждой нормальной моды). Таким образом следует просуммировать по всем значениям n_1, n_2, \dots , т. е. статистическую сумму записать в виде

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-E_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}}/kT}, \quad (3.3)$$

или, используя (3.2),

$$Z = e^{-E_0/kT} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-(1/kT) \sum_{j=1}^{3N} n_j h\nu_j}, \quad (3.4)$$

где величина E_0 определена выражением

$$E_0 = U + \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} h\nu_j \quad (3.5)$$

и носит название *энергии нулевых колебаний*.

Соотношение (3.4) выглядит весьма сложно, однако его легко упростить. Свойства экспоненциальной функции позволяют факторизовать (3.4), т. е. представить сумму в (3.4) в виде произведения сумм по разным индексам j ,

$$Z = e^{-E_0/kT} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-n_1 h\nu_1/kT} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-n_2 h\nu_2/kT} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-n_{3N} h\nu_{3N}/kT}, \quad (3.6)$$

или, опуская индекс j у всех n (но не у ν_j), имеем

$$Z = e^{-E_0/kT} \prod_{j=1}^{3N} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_j/kT}. \quad (3.7)$$

Бесконечную сумму в (3.7) можно вычислить. Введя величину

$$x_j = e^{-h\nu_j/kT}, \quad (3.8)$$

имеем

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_j/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} x_j^n; \quad (3.9)$$

последняя сумма представляет собой сумму геометрической прогрессии и равна $(1 - x_j)^{-1}$. Следовательно,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_j/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_j/kT}}; \quad (3.10)$$

подставляя (3.10) в (3.7), находим

$$Z = e^{-E_0/kT} \prod_{j=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_j/kT}}, \quad (3.11)$$

так что свободная энергия

$$A = -kT \ln Z \quad (3.12)$$

принимает вид

$$A = E_0 + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln(1 - e^{-h\nu_j/kT}). \quad (3.13)$$

Если бы нам были известны значения ν_j , мы смогли бы тогда вычислить все термодинамические функции; именно это и составляет ключ к построению статистико-механической теории колеблющегося кристалла.

В принципе частоты ν_j можно определить с помощью уравнений вида (2.26), и это действительно сделано для многих кристаллов. Однако сложность такого подхода состоит, во-первых, в том, что силовые постоянные не известны с достаточной точностью для большинства реальных кристаллов, и, во-вторых, в необходимости в каждом случае проводить численные расчеты. Таким образом, теряются простота и общность результатов статистической термодинамики, которые дает единый набор уравнений.

Раньше использовался другой подход, основанный на упрощенных приближениях для спектра частот в твердых телах. Эти приближения были развиты примерно в то же время, когда развивался динамический метод, причем они оказались настолько успешными, что более строгие динамические вычисления были выполнены по существу лишь в самое последнее время.

Исключительно удобно заменить сумму в (3.13) интегралом; для этого введем функцию распределения частот $g(\nu)$, определенную так, что $Ng(\nu)d\nu$ равняется числу мод, частоты которых лежат в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Поскольку полное число мод равно $3N$, условие нормировки для $g(\nu)$ имеет вид

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 3. \quad (3.14)$$

Можно записать свободную энергию в интегральной форме, умножив выражение, стоящее под знаком суммы в (3.13) на $Ng(\nu)d\nu$, заменив суммирование интегрированием и опустив индекс j ¹⁾

$$A = E_0 + NkT \int_0^{\infty} g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu. \quad (3.15)$$

Если бы нам была известна функция $g(\nu)$, вся проблема была бы решена. Приближения, которые упоминались выше, включают в себя приближения для $g(\nu)$ и будут рассмотрены далее. Здесь полезно лишь отметить, каким образом, зная зависимость частот от волнового числа, можно получить информацию о

¹⁾ Из определения функции $g(\nu)$ очевидно, что все суммы от функций, зависящих от частот ν_j , можно заменить интегралами согласно тождеству

$$\sum_j f(\nu_j) = N \int_0^{\infty} g(\nu) f(\nu) d\nu;$$

здесь дискретные частоты ν_j заменяются непрерывным распределением частот ν . Это тождество будет часто использоваться при переходах от «дискретного» к «непрерывному» способу записи, т. е. от сумм к интегралам, и наоборот.

функции $g(\nu)$. Покажем это на примере одномерной модели из § 2 настоящей главы. Согласно (2.24), можно рассматривать q и n как квазинепрерывные переменные

$$dn = \frac{Na}{2\pi} dq. \quad (3.16)$$

Поскольку число разрешенных значений n в точности равно числу мод колебаний, то

$$dn = Ng(\nu) d\nu. \quad (3.17)$$

Объединяя (3.16) и (3.17), для $g(\nu)$ получаем

$$g(\nu) = \frac{a}{2\pi} \frac{dq}{d\nu} = a \frac{dq}{d\omega}, \quad (3.18)$$

так что, зная зависимость частоты от волнового вектора из решения динамической задачи, можно рассчитать функцию $g(\nu)$. Аналогичные рассуждения справедливы и для трехмерного случая, т. е., вообще говоря, функцию распределения по частотам можно вычислить на основе дисперсионного уравнения, связывающего частоты и волновые числа.

§ 4. ОБЩИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕПЛОЕМОСТИ

Из всех термодинамических величин наибольший интерес при изучении статистической термодинамики кристаллов представляет обычно теплоемкость. Эту величину можно измерить со значительной точностью, так что имеется большой запас данных для сравнения теории с экспериментом. Теплоемкость тесно связана также с энергией — величиной, играющей основную роль в статистической механике. Наконец, измерения теплоемкости способствовали созданию современной физики, так как экспериментальные результаты не поддавались объяснению на основе классической физики и потребовалось ввести квантование уровней энергии. К счастью, теплоемкость можно связать со статистической суммой (проводится дифференцирование по температуре при постоянном объеме), поэтому теорию с экспериментом можно сравнивать, не имея данных о зависимости уровней энергии от объема.

Формулу для теплоемкости получают двумя путями. Во-первых, используют выражение (8.37) из гл. I. Во-вторых, вычисляют среднюю энергию с помощью статистической суммы, а затем еще раз дифференцируют эту величину по температуре. Именно такой способ будет использован ниже. Согласно общему определению статистико-механических средних, энергия кристалла равна

$$U = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-E_j/kT}, \quad (4.1)$$

где статистическая сумма имеет вид

$$Z = \sum_j e^{-E_j/kT}. \quad (4.2)$$

Дифференцируя Z по переменной $1/kT$, получаем

$$\frac{\partial Z}{\partial (1/kT)} = - \sum_j E_j e^{-E_j/kT}, \quad (4.3)$$

откуда, объединяя (4.3) и (4.1), находим

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial (1/kT)}. \quad (4.4)$$

Это выражение носит совершенно общий характер, и его можно применить для наших целей. Согласно формулам (3.12) и (3.15), ясно, что в терминах функции распределения частот статистическая сумма имеет вид

$$\ln Z = - \frac{E_0}{kT} - N \int_0^{\infty} g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu. \quad (4.5)$$

Дифференцируя (4.5), согласно (4.4), получаем

$$U = E_0 + N \int_0^{\infty} g(\nu) \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} d\nu; \quad (4.6)$$

после повторного дифференцирования по переменной T находим выражение для теплоемкости при постоянном объеме

$$C_V = Nk \int_0^{\infty} g(\nu) \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} d\nu. \quad (4.7)$$

Общий вид выражения (4.7) позволяет сделать некоторые заключения о теплоемкости даже при отсутствии явного вида функции распределения частот. Прежде всего следует помнить, что возможные значения частот не могут быть сколь угодно велики. Большие значения частот означают малость соответствующих длин волн, однако в силу дискретной атомистической структуры кристалла кратчайшая длина волны, имеющая физический смысл, должна быть порядка межатомного расстояния. Следовательно, должна существовать некоторая максимальная частота, так как частоты соответствуют коллективным колебаниям групп атомов в кристалле. В результате можно всегда выбрать достаточно высокую температуру T так, чтобы $h\nu/kT \ll 1$, поэтому вполне разумно искать высокотемпературный предел

выражения (4.7). Исследуем поведение функции $E(x)$, определяемой формулой

$$E(x) = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}; \quad (4.8)$$

формулу (4.8) после элементарных алгебраических преобразований можно записать в виде

$$E(x) = \frac{x^2}{e^x + e^{-x} - 2}. \quad (4.9)$$

Используя разложения в ряд экспоненты

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (4.10)$$

и

$$e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^n}{n!}, \quad (4.11)$$

нетрудно найти степенные разложения для $E(x)$:

$$E(x) = \frac{x^2}{2} \left[\frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} + \dots \right]^{-1}, \quad (4.12)$$

или

$$E(x) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2!} + \frac{x^2}{4!} + \frac{x^4}{6!} + \frac{x^6}{8!} + \dots \right]^{-1}. \quad (4.13)$$

Обращая выражения в квадратных скобках, находим

$$E(x) = 1 - \frac{1}{12} x^2 + \frac{1}{240} x^4 - \dots \quad (4.14)$$

Полагая $x = h\nu/kT$, можно записать (4.7) в виде

$$C_V = Nk \int_0^{\infty} g(\nu) E\left(\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu. \quad (4.15)$$

Тогда, заменяя x на $h\nu/kT$ в (4.14) и подставляя этот результат в (4.15), находим

$$C_V = Nk \int_0^{\infty} g(\nu) \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \frac{1}{240} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^4 \right] d\nu \quad (\text{высокие температуры}). \quad (4.16)$$

Здесь удержаны только члены не выше четвертой степени, так как это разложение получено лишь в области высоких температур. Если известна функция $g(\nu)$, каждое слагаемое в (4.16) мо-

жно вычислить путем почленного интегрирования. Используя для первого слагаемого условие нормировки (3.14), имеем

$$C_V = 3Nk - \frac{Nk}{12} \int_0^{\infty} g(\nu) \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 d\nu + \\ + \frac{Nk}{240} \int_0^{\infty} g(\nu) \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^4 d\nu \quad (\text{высокие температуры}). \quad (4.17)$$

Если температура достаточно высокая, можно опустить все члены, кроме первого, так что с хорошей точностью $C_V = 3Nk$. Классическая статистическая механика дает этот результат для всех температур независимо от вида $g(\nu)$. При этом, разумеется, для вычисления статистической суммы используется выражение для энергии осциллятора, найденное в классической механике, и не рассматривается квантование уровней энергии осциллятора, как это делается в данном методе; следовательно, отклонение теплоемкости от значения $3Nk$ представляет собой чисто квантовомеханический эффект. Ввиду того что теплоемкость является производной от энергии, энергия в высокотемпературном пределе имеет вид $U = 3NkT$. Она приходится на $3N$ осцилляторов, поэтому энергия каждого из них равна kT . Иными словами, энергия разделена поровну между всеми осцилляторами, что составляет содержание классической теоремы о равномерном распределении колебательной энергии. Разумеется, в данном рассуждении мы полностью пренебрегли потенциальной энергией, которая не дает вклада в теплоемкость в рамках гармонической модели.

Каково поведение теплоемкости при очень низких температурах? В этом случае отношение $h\nu/kT$ очень велико¹⁾, и C_V стремится к нулю при $T \rightarrow 0$; это можно увидеть, рассмотрев предел

$$\lim_{x \rightarrow \infty} E(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2}{(e^x + e^{-x} - 2)} = 0. \quad (4.18)$$

Общее поведение функции $E(x)$ следующее: при $T = 0$ она равна нулю, а затем с ростом T монотонно возрастает, асимптотически стремясь к пределу, равному единице при $T \rightarrow \infty$.

§ 5. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЭЙНШТЕЙНА

Самое простое приближение для колебательного спектра кристалла — считать, что все колебательные моды имеют одну и ту же частоту ν_E . Тогда в терминах дискретного распределения

¹⁾ При низких температурах возбуждаются в основном такие частоты, для которых $h\nu \approx kT$. — *Прим. ред.*

выражение для свободной энергии (3.13) примет вид

$$A = E_0 + 3NkT \ln(1 - e^{-h\nu_E/kT}); \quad (5.1)$$

в терминах непрерывного распределения $g(\nu)$ равно 0 для всех значений ν , кроме $\nu = \nu_E$. Непосредственно дифференцируя (5.1), согласно (8.37) из гл. 1, получаем формулу Эйнштейна для теплоемкости:

$$C_V = 3Nk \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu_E/kT}}{(1 - e^{-h\nu_E/kT})^2}. \quad (5.2)$$

В основе формулы (5.2) лежит физическое предположение о том, что все атомы колеблются независимо с одной и той же частотой. Хотя это предположение очень сильно упрощает реальную ситуацию в кристалле, выражение (5.2) довольно хорошо воспроизводит экспериментальные данные¹⁾. Заметим, что теория Эйнштейна для теплоемкости достаточно точна для вычисления колебательной части теплоемкости двухатомных газов; в этом случае каждая молекула является независимым осциллятором.

Обычно принято вводить параметр θ_E с помощью соотношения

$$\theta_E = \frac{h\nu_E}{k}, \quad (5.3)$$

тогда (5.2) можно переписать в виде

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_E/T}}{(1 - e^{-\theta_E/T})^2}. \quad (5.4)$$

Величина θ_E называется *характеристической температурой Эйнштейна*; ее можно найти из экспериментальных данных путем подбора такого значения, которое приводит к наилучшему согласию формулы (5.4) с измеренными значениями C_V при различных температурах.

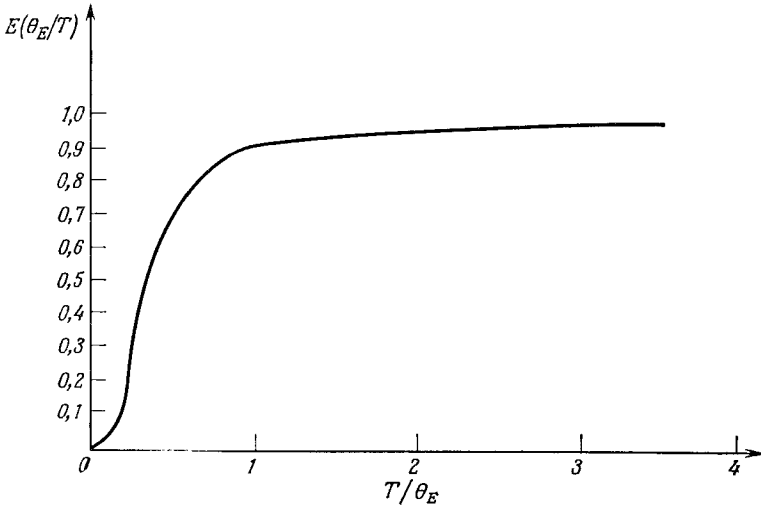
Зависимость функции Эйнштейна $E = C_V/3Nk$ [см. выражение (5.4)] от температуры T/θ_E дана на фиг. 2.3. Как видно из фигуры, выше температуры $T = 2\theta_E$ высокотемпературное приближение $C_V = 3Nk$ является достаточно точным.

¹⁾ В последние годы использование методов туннельной спектроскопии позволило определить вид фоновой плотности состояний для многих металлов (см., например, [26]). Установлено, что обычно эта функция характеризуется наличием двух пиков, соответствующих продольной и поперечной ветвям. При описании свойств сверхпроводников или тепловых или кинетических свойств металлов при высоких температурах, когда необходимо производить учет всего фоновонного спектра, основную роль играют частоты, отвечающие этим пикам, поэтому модель Эйнштейна достаточно хорошо описывает соответствующие экспериментальные данные. — *Прим. ред.*

Можно оценить величину частот колебаний в твердых телах, учитывая, что типичные значения θ_E лежат в области 300 К; согласно (5.3), имеем $\nu_E \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

§ 6. СУПЕРПОЗИЦИИ ЭЙНШТЕЙНОВСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Согласно выражению (4.7), теплоемкость в наиболее общей форме представляет собой суперпозицию функций Эйнштейна, причем вклад эйнштейновских осцилляторов с данной частотой ν



Фиг. 2.3. Функция Эйнштейна $E(\theta_E/T) = (\theta_E/T)^2 e^{-\theta_E/T} / (1 - e^{-\theta_E/T})^2$.

пропорционален $g(\nu)$. Это означает, что кривая зависимости теплоемкости от температуры в наиболее общей форме есть сумма многих кривых типа изображенной на фиг. 2.3. Все кривые должны начинаться в нуле и стремиться к одному и тому же значению при высоких температурах. Поэтому различия между теориями, использующими различные предположения о виде $g(\nu)$, и между этими теориями и экспериментом должны проявляться при низких и средних температурах. Это следует из того, что функция Эйнштейна

$$E(x) = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \quad (6.1)$$

слабо чувствительна к изменениям x при малых x .

Рассмотрим далее вклад эйнштейновских осцилляторов в теплоемкость как функцию их частоты. Если температура очень низкая, функция Эйнштейна $E(x)$ имеет пренебрежимо малые значения до тех пор, пока частота также не станет очень малой

[это видно из формулы (6.1), где следует положить $x = h\nu/kT$]. Иными словами, при низких температурах только колебания низкой частоты, или большой длины волны, дают заметный вклад в теплоемкость. Вклад высокочастотных колебаний попросту «зарезается» формой функции Эйнштейна. При повышении температуры повышаются значения частот, которые могут давать вклад в теплоемкость. В результате оказывается, что не все колебания одинаково важны для теплоемкости при всех температурах. Это можно сформулировать в рамках квантовой теории теплоемкости: при низких температурах возбуждаются только колебания низкой частоты, тогда как при высоких температурах возбуждаются все колебания. Таблицы значений для функции Эйнштейна (6.1) приведены в приложении VII.

§ 7. МОДЕЛЬ ДЕБАЯ

Дебай предположил, что частоты реального кристалла распределены так же, как частоты изотропной упругой непрерывной среды, а не системы отдельных частиц. В соответствии с этим предположением функцию распределения частот можно найти, подсчитав число звуковых волн с различными частотами, которые могут существовать в данном интервале частот.

Это приближение должно хорошо выполняться в области длинных волн. При низких частотах в колебаниях участвует одновременно много атомов и дискретный характер среды можно не учитывать. Этот результат непосредственно вытекает из решения динамических уравнений движения. Полученные решения показывают, что в области длинных волн дисперсионное уравнение между частотой и волновым числом является линейным и соответствует упругим волнам, распространяющимся с постоянной скоростью. Предположение Дебая не может быть, однако, верным для высоких частот, так как в этом случае скорость распространения волн зависит от частоты. Из-за дискретной структуры кристалла возникает дополнительное осложнение, связанное с тем, что существует лишь конечное число колебаний, и длины волн, меньшие межатомного расстояния, не имеют физического смысла. Последнее затруднение легко снимается путем введения обрезывающей частоты, выше которой не существует колебаний; однако наличие дисперсии при высоких частотах в модели Дебая просто игнорируется.

Модель Дебая дает очень хорошие результаты, и это весьма неожиданно, если учесть лежащие в ее основе физические предположения. Частично успех модели можно объяснить, используя материал предыдущих параграфов. В пределе низких температур было показано, что основную роль играют лишь колебания низкой частоты, а модель Дебая как раз хорошо выполняется

в этой области. Что касается предела высоких температур, то, как было найдено, теплоемкость нечувствительна к форме $g(\nu)$ и при достаточно высоких температурах вообще перестает зависеть от каких-либо свойств колебаний. Таким образом, теория Дебая будет хорошо выполняться при низких и высоких температурах, а в промежуточной области температур можно ожидать противоречий с экспериментом. Оказалось, однако, что даже в последнем случае расхождения не слишком велики.

Чтобы получить выражение для $g(\nu)$ в приближении Дебая, предположим, что твердое тело представляет собой куб с ребром L , и введем систему координат так, чтобы координаты любой точки твердого тела лежали в области

$$0 \leq x \leq L, \quad 0 \leq y \leq L, \quad 0 \leq z \leq L \quad (7.1)$$

(для этого следует поместить начало декартовой прямоугольной системы координат в одну из вершин куба). Поскольку твердое тело моделируется упругой непрерывной средой, в нем могут распространяться волны любой частоты. Однако нас будут интересовать лишь стоячие волны в образце, так как все остальные волны быстро «вымрут» и не будут, таким образом, соответствовать тепловым возбуждениям, существующим в кристалле. Следовательно, возможные длины волн определяются размерами образца. Рассмотрим далее одну из стоячих волн с длиной λ_j , распространяющуюся в направлении единичного вектора \mathbf{n} , причем $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — направляющие косинусы \mathbf{n} относительно осей x, y, z . Если направление \mathbf{n} совпадает с осью x , то половина длины волны должна составлять целое кратное от размера L ребра куба. Для произвольного направления \mathbf{n} это условие должно выполняться для x -компоненты волнового вектора \mathbf{n}/λ_j , т. е.

$$\frac{2}{\lambda_j} \alpha_1 = \frac{j_1}{L}, \quad (7.2)$$

где j_1 — любое целое число от 1 до L . Аналогично, для проекций вектора \mathbf{n}/λ_j на оси y и z имеем

$$\frac{2}{\lambda_j} \alpha_2 = \frac{j_2}{L}, \quad (7.3)$$

$$\frac{2}{\lambda_j} \alpha_3 = \frac{j_3}{L}, \quad (7.4)$$

где j_2 и j_3 — целые числа в том же интервале (от 1 до L). Каждому возможному значению длины волны ставится в соответствие набор трех целых чисел (j_1, j_2, j_3), и мы приходим к проблеме, полностью аналогичной определению плотности состояний газа невзаимодействующих частиц (см. § 15 гл. 1). Построим

трехмерное пространство целых чисел (j_1, j_2, j_3) и определим величину j равенством

$$j^2 = j_1^2 + j_2^2 + j_3^2; \quad (7.5)$$

тогда на языке квазинепрерывной среды число возможных длин волн в интервале $d\lambda$, соответствующих интегралу dj , равно

$$\frac{1}{2} \pi j^2 dj \quad (7.6)$$

[см. формулу (15.10) из гл. 1].

Мы еще не получили числа возможных колебаний в данном интервале длин волн. Из теории упругих колебаний известно, что каждому значению длины волны отвечают три различные волны, одна из которых является продольной, а две — поперечными. Таким образом, число колебаний в данном интервале частот можно записать в виде

$$3Ng(\nu) d\nu = Ng_l(\nu) d\nu + 2Ng_t(\nu) d\nu, \quad (7.7)$$

где $g_l(\nu)$ и $g_t(\nu)$ — функции распределения частот для продольных и поперечных колебаний соответственно. Поскольку каждой длине волны отвечает только одно продольное колебание, выражение (7.6) непосредственно дает число продольных волн

$$Ng_l(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \pi j^2 dj; \quad (7.8)$$

теперь необходимо найти связь между ν и j . Возводя в квадрат уравнения (7.2) — (7.4) и затем складывая их, имеем

$$\frac{4}{\lambda_j^2} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) = \frac{1}{L^2} (j_1^2 + j_2^2 + j_3^2); \quad (7.9)$$

учитывая, что сумма квадратов направляющих косинусов равна 1, и переходя к квазинепрерывному пределу, получаем

$$\frac{4}{\lambda^2} = \frac{j^2}{L^2}. \quad (7.10)$$

Длина волны связана с частотой соотношением

$$\lambda\nu = C,$$

где C — фазовая скорость распространения волны; для рассматриваемых продольных волн имеем

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C_l}, \quad (7.11)$$

где C_l — скорость продольной звуковой волны. Следовательно, уравнение (7.10) принимает вид

$$\frac{4\nu^2}{C_l^2} = \frac{j^2}{L^2}, \quad (7.12)$$

так что

$$j^2 = \frac{4L^2}{C_l^2} v^2 \quad (7.13)$$

и

$$dj = \frac{2L}{C_l} dv. \quad (7.14)$$

Используя (7.13) и (7.14), запишем (7.8) в виде

$$Ng_l(v) = \frac{4\pi V}{C_l^3} v^2, \quad (7.15)$$

где мы заменили L^3 на V . Вычисление $g_l(v)$ проводится аналогичным образом, в результате имеем

$$2Ng_t(v) = \frac{8\pi V}{C_t^3} v^2, \quad (7.16)$$

где C_t — скорость поперечных звуковых волн. Объединяя (7.15) и (7.16), находим, согласно (7.7), функцию распределения частот

$$g(v) = 4\pi \frac{V}{N} \left[\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right] v^2. \quad (7.17)$$

Заметим, что в (7.17) входят постоянные, которые можно измерить независимо от теплоемкости (именно, плотность V/N и скорости звука C_l и C_t). После интегрирования по частотам в уравнениях статистической термодинамики значение коэффициента, стоящего перед v^2 в (7.17), можно сравнить со значением, полученным из термодинамических измерений.

Удобно обозначить этот коэффициент буквой B и записать (7.17) в виде

$$g(v) = Bv^2; \quad (7.18)$$

коэффициент B можно связать с максимальной частотой обрезания ν_D , наличие которой обусловлено дискретной структурой твердого тела и условиями нормировки функции $g(v)$. Используя (3.14), имеем

$$\int_0^{\nu_D} g(v) dv = B \int_0^{\nu_D} v^2 dv = 3, \quad (7.19)$$

так что

$$B = \frac{9}{\nu_D^3}. \quad (7.20)$$

В дальнейшем окажется полезной характеристическая температура Дебая θ_D , которая определяется аналогично температуре Эйнштейна:

$$\frac{h\nu_D}{k} = \theta_D; \quad (7.21)$$

тогда

$$B = \frac{9h^3}{k^3\theta_D^3}. \quad (7.22)$$

Используя экспериментальные данные для плотности и скорости звука, можно сделать оценку величин ν_D и θ_D , фигурирующих в теории Дебая. Объединяя (7.20) с первоначальным определением B как коэффициента при ν^2 в (7.17), для ν_D имеем

$$\nu_D = \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \left[\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right]^{-1/3}. \quad (7.23)$$

Если принять, что скорость звуковых волн равна по порядку величины 10^5 см/с (времененно игнорируется различие между C_l и C_t), а плотность N/V порядка 10^{23} атомов на 1 см³, то частота ν_D имеет порядок 10^{12} — 10^{13} с⁻¹, и, согласно (7.21), температура θ_D заключена в пределах от 50 до 500 К.

§ 8. ЭНЕРГИЯ ДЕБАЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Подставляя функцию распределения частот по Дебаю (7.18) в общие выражения (4.6) и (4.7) для энергии и теплоемкости соответственно, находим

$$U - E_0 = 9NkT \left(\frac{h}{k\theta_D} \right)^3 \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{kT} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu, \quad (8.1)$$

$$C_V = 9Nk \left(\frac{h^3}{k\theta_D^3} \right)^3 \int_0^{\nu_D} \nu^2 \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} d\nu, \quad (8.2)$$

где верхним пределом интегрирования служит дебаевская граничная частота ν_D , а величина B записана в форме (7.22). Разность $U - E_0$ представляет собой тепловую часть внутренней энергии системы; эта величина важна не только в теории теплоемкости, но и при получении уравнения состояния.

Положим

$$\frac{h\nu}{kT} \equiv x \quad (8.3)$$

и перейдем к переменной x в (8.1) и (8.2). Тогда получим

$$U - E_0 = 9Nk\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (8.4)$$

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx. \quad (8.5)$$

Как видно из уравнений (8.4) и (8.5), теплоемкость в теории Дебая является универсальной функцией одного параметра θ_D/T ; это же справедливо для внутренней энергии. Поэтому уравнения (8.4) и (8.5) можно записать в компактной форме, введя функции

$$D_E(x_D) = \frac{3}{x_D^4} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (8.6)$$

и

$$D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx; \quad (8.7)$$

положив затем

$$x_D \equiv \frac{\theta_D}{T}, \quad (8.8)$$

имеем

$$U - E_0 = 3Nk\theta_D D_E(x_D), \quad (8.9)$$

$$C_V = 3NkD(x_D). \quad (8.10)$$

Функции $D_E(x_D)$ и $D(x_D)$ называются соответственно дебаевской функцией энергии и дебаевской функцией теплоемкости. Их нельзя вычислить явно, но их свойства подробно изучены. Числовые значения этих функций для разных x_D приведены в приложении VIII. Заметим, что $D_E(x_D)$ представляет собой тепловую часть внутренней энергии (в единицах $k\theta_D$) в расчете на осциллятор, $D(x_D)$ — теплоемкость (в единицах k) также в расчете на осциллятор.

Аналитические выражения для энергии и теплоемкости в теории Дебая можно получить в предельных случаях низких и высоких температур; эти выражения полезны при изучении свойств кристаллов. В пределе высоких температур подынтегральные выражения в (8.6) и (8.7) следует разложить в степенные ряды вблизи точки $x = 0$, так как при высоких температурах T величина x мала. Проведем такую процедуру для функции Дебая $D_E(x_D)$; положим

$$f(x) = \frac{x}{e^x - 1}; \quad (8.11)$$

разложим функцию (8.11) вблизи точки $x = 0$ в ряд Тейлора с точностью до квадратичных членов:

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2. \quad (8.12)$$

Производные функции $f(x)$ равны

$$f'(x) = \frac{1}{e^x - 1} - \frac{xe^x}{(e^x - 1)^2},$$

или

$$f'(x) = \frac{e^x(1-x) - 1}{(e^x - 1)^2}, \quad (8.13)$$

и

$$f''(x) = \frac{e^x(1-x) - e^x}{(e^x - 1)^2} - 2 \frac{e^{2x}(1-x) - e^x}{(e^x - 1)^3}. \quad (8.14)$$

Используя разложение в ряд экспоненты

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (8.15)$$

в (8.11), (8.13) и (8.14) и переходя к пределу $x \rightarrow 0$, имеем

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = -\frac{1}{2}, \quad f''(0) = \frac{1}{6}. \quad (8.16)$$

Тогда (8.12) принимает вид

$$f(x) = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2; \quad (8.17)$$

умножая (8.17) на x^2 , получаем подынтегральное выражение и после подстановки в (8.6) имеем

$$D_E(x_D) = \frac{3}{x_D^4} \int_0^{x_D} \left[x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} \right] dx; \quad (8.18)$$

выполнив интегрирование в (8.18), находим

$$D_E(x_D) = \frac{1}{x_D} - \frac{3}{8} + \frac{1}{20}x_D \quad (x_D \ll 1). \quad (8.19)$$

Высокотемпературный предел ($x_D \ll 1$) для функции Дебая $D(x_D)$ получить еще более просто. Подынтегральное выражение в (8.7) представляет собой умноженную на x^2 функцию Эйнштейна (4.8), так что, согласно (4.14), в пределе высоких температур подынтегральное выражение в (8.7) принимает вид

$$x^2 \left[1 - \frac{1}{12}x^2 + \frac{1}{240}x^4 \right];$$

подставляя это выражение в (8.7), удерживая лишь первые два члена и интегрируя, находим

$$D(x_D) = 1 - \frac{1}{20}x_D^2 \quad (x_D \ll 1). \quad (8.20)$$

Подставляя (8.19) и (8.20) в (8.9) и (8.10) соответственно и используя определение (8.8) для величины x_D , находим высокотемпературный предел для энергии и теплоемкости:

$$U - E_0 = 3NkT \left[1 - \frac{3}{8} \frac{\theta_D}{T} + \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right] \quad (T \gg \theta_D), \quad (8.21)$$

$$C_V = 3Nk \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right] \quad (T \gg \theta_D). \quad (8.22)$$

Эти уравнения показывают, что при высоких температурах теория Дебая приводит к классическому пределу, при котором каждый осциллятор обладает энергией kT и теплоемкостью k .

Низкотемпературный предел для дебаевской функции энергии можно получить, записав интеграл в (8.6) в виде разности двух интегралов

$$\int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \int_{x_D}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (8.23)$$

Первый член в правой части (8.23) представляет собой определенный интеграл¹⁾, значение которого равно $\pi^4/15$. При низких температурах T параметр x_D велик, так что второй член в (8.23) можно оценить, отбросив 1 в знаменателе подынтегрального выражения:

$$\int_{x_D}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \approx \int_{x_D}^{\infty} x^3 e^{-x} dx = e^{-x_D} (x_D^3 + 3x_D^2 + 6x_D + 6). \quad (8.24)$$

Подставляя результат (8.24) в (8.23) и умножая на $3/x_D^4$, получаем низкотемпературный предел для (8.6) в виде

$$D_E(x_D) = \frac{3}{x_D^4} \left[\frac{\pi^4}{15} - e^{-x_D} (x_D^3 + 3x_D^2 + 6x_D + 6) \right] \quad (x_D \gg 1); \quad (8.25)$$

с хорошей точностью можно принять также

$$D_E(x_D) = \frac{3}{x_D^4} \left[\frac{\pi^4}{15} - x_D^3 e^{-x_D} \right] \quad (x_D \gg 1). \quad (8.26)$$

Дебаевскую теплоемкость при низких температурах можно вычислить аналогично, записывая интеграл (8.7) в виде

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx = \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx - \int_{x_D}^{\infty} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx. \quad (8.27)$$

¹⁾ Он выражается через ζ -функцию (см., например, [9], стр. 193). — Прим. ред.

Первый член в правой части (8.27) вновь представляет собой определенный интеграл, равный $4\pi^4/15$. Во втором члене можно пренебречь в знаменателе подынтегрального выражения величиной e^{-x} по сравнению с 1, так как параметр x велик. Тогда интеграл легко вычисляется, и уравнение (8.27) принимает вид

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx \approx \frac{4\pi^4}{15} - x_D^4 e^{-x_D}. \quad (8.28)$$

В этом приближении мы пренебрегли в предэкспоненциальном множителе всеми степенями x_D ниже четвертой. Умножая (8.28) на $3/x_D^3$, находим низкотемпературный предел для дебаевской функции теплоемкости

$$D(x_D) = \frac{4\pi^4}{5x_D^3} - 3x_D e^{-x_D} \quad (x_D \gg 1). \quad (8.29)$$

Окончательно, подставляя (8.26) и (8.29) в (8.9) и (8.10) соответственно, находим низкотемпературный предел для энергии и теплоемкости:

$$U - E_0 = 3NkT \left[\frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 - 3e^{-\theta_D/T} \right] \quad (T \ll \theta_D), \quad (8.30)$$

$$C_V = 3Nk \left[\frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 - 3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) e^{-\theta_D/T} \right] \quad (T \ll \theta_D). \quad (8.31)$$

Таким образом, теория Дебая предсказывает, что при низких температурах теплоемкость при постоянном объеме меняется пропорционально кубу температуры.

Разумеется, все приведенные выше результаты справедливы для случая, когда единственной причиной зависимости внутренней энергии от температуры являются колебания решетки. При наличии других факторов, например фазовых переходов или «свободных» электронов в металлах, следует рассматривать дополнительные вклады в теплоемкость.

§ 9. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ ЭЙНШТЕЙНА И ДЕБАЯ

Модель Эйнштейна описывает явления, связанные с колебаниями атомов в кристалле, при этом предполагается, что различные частоты колебаний можно заменить одной средней частотой. Возникает вопрос: как найти характеристическую частоту Эйнштейна, если известны параметры модели Дебая?

Одна возможность состоит в том, чтобы просто приравнять частоту Эйнштейна средней частоте $\bar{\nu}$ в модели Дебая. Средняя

частота $\bar{\nu}$ дается выражением

$$\bar{\nu} = \frac{\int_0^{\nu_D} \nu g(\nu) d\nu}{\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu} = \frac{3}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^3 d\nu, \quad (9.1)$$

или

$$\bar{\nu} = \frac{3}{4} \nu_D;$$

тогда, приравняв упомянутые частоты, имеем

$$\left. \begin{aligned} \nu_E &= 0,75\nu_D, \\ \theta_E &= 0,75\theta_D \end{aligned} \right\} \text{(средние значения)}. \quad (9.2)$$

Другая возможность состоит в том, чтобы потребовать совпадения кривых теплоемкости, даваемых обеими теориями в некотором интервале температур, — это позволит связать характеристические частоты Эйнштейна и Дебая. Анализ теплоемкости в теории Эйнштейна показывает, что она меняется при низких температурах как $e^{-\theta_E/T} (\theta_E/T)^2$. В теории Дебая теплоемкость ведет себя как $(T/\theta_D)^3$. Таким образом, в области низких температур между теориями Эйнштейна и Дебая нет сходства. Однако при высоких температурах из выражения (4.17) видно, что максимальный член, содержащий информацию о спектре частот, является по существу средним от квадрата частоты. Именно при высоких температурах из (4.17) имеем

$$C_V = 3Nk - \frac{Nk}{4} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \bar{\nu}^2 \quad (\text{высокие температуры}), \quad (9.3)$$

где

$$\bar{\nu}^2 = \frac{\int_0^{\infty} \nu^2 g(\nu) d\nu}{\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu},$$

или

$$\bar{\nu}^2 = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \nu^2 g(\nu) d\nu. \quad (9.4)$$

Следовательно, для совпадения теорий Дебая и Эйнштейна в области высоких температур необходимо лишь потребовать, чтобы частота Эйнштейна совпадала со среднеквадратичной частотой Дебая

$$\nu_E = (\bar{\nu}^2)^{1/2}. \quad (9.5)$$

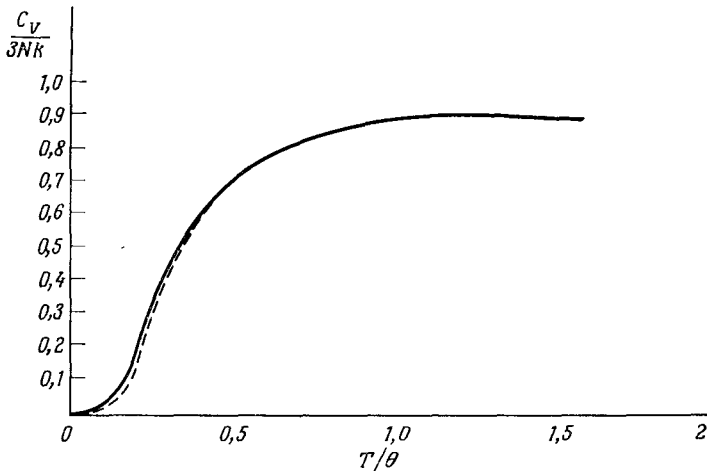
Поскольку

$$\overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{9}{v_D^3} \int_0^\infty v^4 dv = \frac{3}{5} v_D^2, \quad (9.6)$$

находим

$$\left. \begin{aligned} v_E &= 0,775v_D, \\ \theta_E &= 0,775\theta_D \end{aligned} \right\} \text{(среднеквадратичные значения)}. \quad (9.7)$$

Используя (9.7), получаем весьма точное совпадение выражений для теплоемкости, даваемых теориями Эйнштейна и Дебая при высоких температурах. Совпадение при всех других температурах оказывается более хорошим, если для частоты Эйнштейна взять формулу (9.2). На фиг. 2.4 приведены кривые зависимости теплоемкости C_V (в расчете на один осциллятор) от



Фиг. 2.4. Кривые теплоемкости по Эйнштейну и Дебаю при $\theta_E = 0,775\theta_D$. Сплошная кривая — по Дебаю; пунктирная — по Эйнштейну.

температуры, полученные в теориях Эйнштейна и Дебая при условии $\theta_E = 0,775\theta_D$. Очевидно, теории Эйнштейна и Дебая дают существенно различные результаты лишь при температурах ниже $T \approx 1/2\theta_D$.

§ 10. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЕБАЯ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Первый, наиболее очевидный способ сравнить теорию Дебая с экспериментом состоит в попытке согласовать данные по теплоемкости с выражением (8.5), рассматривая θ_D как параметр, подлежащий вычислению из эксперимента. Такая программа про-

ведена для многих кристаллов, причем, как оказалось, параметр θ_D всегда можно подобрать таким образом, чтобы отклонение данных по теплоемкости от теории Дебая стало весьма малым. Можно, следовательно, заключить, что теория Дебая прекрасно описывает экспериментальные результаты для теплоемкости. Значения θ_D , вычисленные из данных по теплоемкости, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Характеристические температуры Дебая, полученные из данных по теплоемкости

Данные взяты из работы [13].

Элемент	θ_D , К	Элемент	θ_D , К	Элемент	θ_D , К
Ag	85	Ga	240	Pd	275
Ag	215	Ge	360	Pr	74
Al	394	Gd	152	Pt	230
As	285	Hg	100	Sb	200
Au	170	In	129	Si	625
B	1250	K	100	Sn (серое)	260
Be	1000	Li	400	Sn (белое)	170
Bi	120	La	132	Ta	225
C (алмаз)	1860	Mg	318	Th	100
Ca	230	Mn	400	Ti	380
Cd	120	Mo	380	Tl	96
Co	385	Na	150	V	390
Cr	460	Ne	63	W	310
Cu	315	Ni	375	Zn	234
Fe	420	Pb	88	Zr	250

Сравнение теории с данными по теплоемкости, разумеется, не является наиболее «чувствительным» способом проверки теории Дебая. Мы видели, что, хотя в основу теории Эйнштейна и Дебая положены совершенно различные модели распределения частот, предсказываемые ими теплоемкости имеют во многом сходное поведение. Отсюда можно лишь заключить: теплоемкость весьма нечувствительна к форме функции распределения частот. Указанное обстоятельство удобно, так как мы можем применять теорию Дебая с определенной уверенностью, однако при анализе основных предположений, которые в действительности не подтверждаются, оно мало нам помогает.

Второй способ сравнить теорию Дебая с экспериментом состоит в использовании функции распределения частот в модели Дебая. Из уравнений (7.17), (7.18) и (7.22) нетрудно видеть, что

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \left[\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right]^{-1/3}; \quad (10.1)$$

следовательно, если известны скорости звука, то можно вычислить θ_D . Скорости звука либо измеряют непосредственно, либо рассчитывают из данных по упругим свойствам. Отсюда мы получаем способ определения θ_D , вытекающий непосредственно из основных предположений модели; полученное значение θ_D можно сравнить с вычисленным из данных по теплоемкости. Такое сравнение позволяет провести табл. 2.2; из нее видно, что во

Таблица 2.2

Температуры Дебая, полученные из данных по теплоемкости и скорости звука

Данные взяты из работы [11].

Элемент	θ_D , К (скорость звука)	θ_D , К (теплоемкость)
Al	399	394
Fe	467	420
Cu	329	315
Ag	212	215
Cd	168	120
Pt	226	230
Pb	72	88

многих случаях расхождение между значениями θ_D , вычисленными двумя способами (из данных по упругим свойствам и из данных по теплоемкости), составляет 5% и менее. Для некоторых кристаллов, особенно анизотропных, расхождение может достигать большей величины.

Третий способ сравнить теорию Дебая с экспериментом состоит в проверке закона T^3 для теплоемкости при низких температурах. Если теория Дебая верна, то при достаточно низких температурах зависимость C_V от T^3 должна быть линейной, и температуру Дебая θ_D можно определить по углу наклона прямой, выражающей зависимость C_V от T^3 . Оказывается, что для простых твердых тел закон T^3 хорошо выполняется при достаточно низких температурах. Ранее считалось, что верхним пределом применимости закона T^3 для теплоемкости является $\theta_D/12$, однако в последнее время показано, что температура для некоторых твердых тел должна быть не выше $\theta_D/50$.

Четвертый способ сравнить теорию Дебая с экспериментом состоит в использовании точных измерений теплоемкости для вычисления θ_D по формуле (8.5) при различных температурах. Если теория Дебая верна, то значения θ_D должны быть одинаковыми при всех температурах. Любое отклонение от постоянного значения на плоскости $\theta_D T$ отражает неточность теории Дебая. Этот способ весьма чувствителен и с его помощью можно показать,

что для многих кристаллов величина θ_D изменяется с температурой. Однако отклонения от постоянного значения θ_D , как правило, не превышают 20% и часто менее 10%. Кристаллы с гексагональной и алмазоподобной структурами обнаруживают большие отклонения, чем кристаллы с гранцентрированной или объемноцентрированной кубическими структурами.

Общий вывод, который можно извлечь из сравнения теории Дебая с экспериментом, заключается в следующем: теория Дебая чрезвычайно полезна и удивительно точна, если учесть ее не вполне бесспорные исходные положения. Из детальных сравнений ясно видно, что теория обладает рядом дефектов, которые можно устранить, лишь проведя вычисление функции распределения частот на основе динамики реальной решетки.

§ 11. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Уравнение состояния по существу содержится в термодинамическом уравнении (8.38) из гл. 1:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T. \quad (11.1)$$

Все, что необходимо сделать в уравнении (11.1), — это продифференцировать свободную энергию, полученную с помощью статистической механики. Как указывалось в § 8 гл. 1, при построении теорий, в которые входят производные по объему, иногда возникают трудности. В данном случае эти трудности можно обойти, считая частоты функциями объема. Такое предположение вполне разумно, так как при действии на кристалл внешнего давления объем уменьшается и атомы сближаются. Уравнение (2.26) для линейной цепочки показывает, что чем больше становятся силовые постоянные для атомов, тем больше возрастают частоты их колебаний. Силовые постоянные являются производными от межатомных потенциалов, наклон соответствующих кривых возрастает с уменьшением межатомных расстояний; следовательно, частоты с уменьшением объема должны возрастать. Обратное, частоты уменьшаются с увеличением объема. Дифференцируя (3.13) по объему, для давления получаем выражение

$$P = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_T - kT \sum_{j=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_j/kT}}{1 - e^{-h\nu_j/kT}} \left(\frac{h}{kT} \right) \frac{\partial \nu_j}{\partial V}. \quad (11.2)$$

Производные от частот ν_j по объему будут встречаться и далее, однако не существует простого способа получения их «из первых принципов». Грюнайзен предположил, что зависимость

частот от объема описывается выражением

$$\frac{d \ln \nu_j}{d \ln V} = -\gamma, \quad (11.3)$$

где γ — положительная постоянная, одинаковая для всех нормальных мод. Если принять предположение (11.3), то это будет означать, что частоты меняются с объемом по закону

$$\frac{\nu_j}{\nu_j^0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^\gamma, \quad (11.4)$$

где ν_j — частота, когда объем кристалла равен V , а ν_j^0 — частота, когда объем кристалла равен V_0 .

Мы также примем в дальнейшем предположение Грюнайзена, рассматривая γ как параметр, подлежащий экспериментальному определению. Из (11.3) непосредственно вытекает

$$\frac{d\nu_j}{dV} = -\frac{\gamma\nu_j}{V}, \quad (11.5)$$

$$\frac{d^2\nu_j}{dV^2} = (\gamma^2 + \gamma) \frac{\nu_j}{V^2}. \quad (11.6)$$

Применяя эти соотношения, можно не только записать статико-механические формулы для зависящих от объема свойств, но установить также ряд интересных взаимосвязей между различными термодинамическими свойствами, для этого необходимы уравнения для энергии и теплоемкости. Здесь удобно вновь вернуться к дискретной записи и представить выражения (4.6) и (4.7) в виде

$$kT \sum_j \frac{h\nu_j}{kT} \frac{e^{-h\nu_j/kT}}{1 - e^{-h\nu_j/kT}} = U - E_0, \quad (11.7)$$

$$k \sum_j \left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)^2 \frac{e^{-h\nu_j/kT}}{(1 - e^{-h\nu_j/kT})^2} = C_V. \quad (11.8)$$

Используем далее (11.5) и перепишем выражение (11.2) для давления в виде

$$P = -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T + \gamma \frac{kT}{V} \sum_j \left(\frac{h\nu_j}{kT}\right) \frac{e^{-h\nu_j/kT}}{(1 - e^{-h\nu_j/kT})}, \quad (11.9)$$

или, заменяя, согласно (11.7), сумму значением $U - E_0$, имеем

$$P = -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T + \frac{\gamma}{V} (U - E_0). \quad (11.10)$$

Мы получили *уравнение состояния Ми — Грюнайзена*. Давление представляется в нем суммой двух слагаемых, первое из которых представляет собой отрицательную производную от величины E_0 и не зависит от температуры явно, тогда как второе пропорционально внутренней энергии $U - E_0$ и явно зависит от температуры.

Модуль объемного сжатия и коэффициент теплового расширения легко можно получить с помощью формул, приведенных в § 8 гл. 1, т. е.

$$\frac{1}{\kappa} = V \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (11.11)$$

$$\frac{\alpha}{\kappa} = - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \right]_T. \quad (11.12)$$

Объединяя (11.9) и (11.11), имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa} = V \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} \right)_T + \frac{\gamma^2 + \gamma}{V} kT \sum_j \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right) \frac{e^{-h\nu_j/kT}}{1 - e^{-h\nu_j/kT}} - \\ - \frac{\gamma^2 kT}{V} \sum_j \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_j/kT}}{(e^{h\nu_j/kT} - 1)^2}, \end{aligned} \quad (11.13)$$

здесь использованы формулы (11.5) и (11.6). Выражение (11.13) значительно упрощается, если принять во внимание формулы (11.7) и (11.8); тогда имеем

$$\frac{1}{\kappa} = V \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} \right)_T + \frac{(\gamma^2 + \gamma)}{V} (U - E_0) - \frac{\gamma^2 C_V T}{V}. \quad (11.14)$$

Дифференцируя выражение (3.12) для свободной энергии сначала по температуре, а затем по объему, из (11.12) находим

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{k\gamma}{V} \sum_j \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu_j/kT}}{(1 - e^{-h\nu_j/kT})^2}; \quad (11.15)$$

здесь использована формула Грюнайзена для производных от частот по объему. Объединяя (11.15) с (11.8), получаем

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{\gamma C_V}{V}. \quad (11.16)$$

Уравнение (11.16) носит название *уравнения Грюнайзена*; его можно использовать для вычисления γ , так как все остальные величины в нем поддаются непосредственному измерению. Полученные таким способом значения γ приведены в табл. 2.3.

Уравнения (11.10), (11.14) и (11.16) показывают, что введение постоянной Грюнрайзена позволяет выразить уравнение

Таблица 2.3

Постоянные Грюнрайзена для некоторых элементов

Данные взяты из работы [15].

Элемент	γ
Si	0,44
Ge	0,72
Cu	2,00
Ag	2,4
Au	3,0
Na	1,14
Al	2,34

состояния и сопутствующие величины (κ и α) в терминах тепловых свойств, а именно теплоемкости C_V и тепловой части внутренней энергии $U - E_0$. Таким образом, теоретический расчет тепловых свойств можно в значительной мере использовать при построении уравнения состояния. В рамках теории Дебая теплоемкость и внутренняя энергия даются выражениями (8.10) и (8.9) соответственно. Следовательно, в теории Дебая

уравнения (11.10), (11.14) и (11.16) принимают вид

$$P = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_T + \frac{3Nk\theta_D \gamma}{V} D_E(x_D), \quad (11.17)$$

$$\frac{1}{\kappa} = V \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} \right)_T + \frac{(\gamma^2 + \gamma)}{V} 3Nk\theta_D D_E(x_D) - \frac{3NkT\gamma^2}{V} D(x_D), \quad (11.18)$$

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{3Nk\gamma}{V} D(x_D). \quad (11.19)$$

Уравнения для предельных случаев высоких и низких температур можно без труда найти, используя выражения (8.19), (8.20), (8.25) и (8.29). Для случая $T \gg \theta_D$ имеем

$$P = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_T + \frac{3NkT\gamma}{V} \left[1 - 3 \frac{\theta_D}{T} + \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right], \quad (11.20)$$

$$\frac{1}{\kappa} = V \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} \right)_T + \frac{3NkT\gamma}{V} \left[1 - 3 \frac{(\gamma+1)\theta_D}{8T} + \frac{(2\gamma+1)}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right], \quad (11.21)$$

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{3Nk\gamma}{V} \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right], \quad (11.22)$$

тогда как для случая $T \ll \theta_D$ получаем

$$P = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_T + \frac{3Nk\theta_D \gamma}{V} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \left[\frac{\pi^4}{5} - 3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 e^{-\theta_D/T} \right], \quad (11.23)$$

$$\frac{1}{\kappa} = V \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} \right)_T - \frac{3Nk\theta_D \gamma}{V} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \left[\frac{(3\gamma-1)\pi^4}{5} - \frac{1}{5} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^5 e^{-\theta_D/T} \right], \quad (11.24)$$

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{3Nk\gamma}{V} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[\frac{4\pi^4}{5} - 3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^4 e^{-\theta_D/T} \right]. \quad (11.25)$$

Для обсуждения физического смысла этих результатов необходимо сделать некоторые замечания относительно величины E_0 и ее производных. Напомним, что, согласно (3.5), величина E_0 определяется формулой

$$E_0 = U_0 + \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} h\nu_j, \quad (11.26)$$

где U_0 — потенциальная энергия кристалла в состоянии, когда все атомы покоятся в своих равновесных положениях. Второе слагаемое представляет собой энергию нулевых колебаний и его можно без труда оценить в теории Дебая. Переходя от суммы к интегралу и используя функции Дебая для распределения частот, получаем

$$\sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} h\nu_j \rightarrow \frac{9\nu_D^4}{2} N \int_0^{\nu_D} \nu^3 d\nu = \frac{9}{8} N h\nu_D = \frac{9}{8} N k\theta_D, \quad (11.27)$$

так что в теории Дебая

$$E_0 = U_0 + \frac{9}{8} N k\theta_D. \quad (11.28)$$

Ввиду того что предположение Грюнайзена применимо к ν_D в той же мере, как и ко всем частотам колебаний, а также учитывая пропорциональность величин θ_D и ν_D , из (11.5) и (11.6) имеем

$$\frac{d\theta_D}{dV} = -\frac{\gamma\theta_D}{V}, \quad (11.29)$$

$$\frac{d^2\theta_D}{dV^2} = (\gamma^2 + \gamma) \frac{\theta_D}{V^2}. \quad (11.30)$$

Тогда, дифференцируя (11.28), находим

$$\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{\partial U_0}{\partial V} - \frac{9Nk\gamma\theta_D}{8V}, \quad (11.31)$$

$$\frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 U_0}{\partial V^2} + \frac{9N(\gamma^2 + \gamma)k\theta_D}{8V^2}. \quad (11.32)$$

Уравнение (11.32) показывает, что вклад энергии нулевых колебаний в производные от E_0 по объему, которые входят в уравнения для давления и в модули объемного сжатия, изменяется в зависимости от объема. Из (11.29) вытекает, что $\theta_D \sim V^{-\gamma}$, и, следовательно, последнее слагаемое в (11.32) пропорционально $V^{-2-\gamma}$. Однако объем возрастает с температурой из-за теплового расширения, и, таким образом, вклад энергии нулевых колебаний в модуль объемного сжатия растет с температурой.

Производные от U_0 по объему являются функциями температуры, поскольку потенциальная энергия кристалла меняется при изменении средних смещений атомов относительно друг друга и объем возрастает с температурой. Первое слагаемое в (11.32) также дает зависящий от температуры вклад в модуль объемного сжатия.

При температуре абсолютного нуля потенциальная энергия имеет минимум и, как видно из (11.25), коэффициент теплового расширения обращается в нуль. Следовательно, при низких температурах величина U_0 и ее производные не могут очень сильно зависеть от температуры. Кроме того, поскольку $\alpha \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, второй член в (11.32) при низких температурах лишь слабо зависит от температуры. Таким образом, зависимость модуля объемного сжатия от температуры должна определяться прежде всего множителем T^4 во втором слагаемом (11.24).

С другой стороны, при высоких температурах коэффициент теплового расширения имеет заметную величину. Следовательно, U_0 и ее производные меняются с температурой, так что зависимость модуля объемного сжатия от температуры содержится уже в обоих слагаемых (11.21). Как видно из уравнения (11.21), вклад внутренней энергии (второе слагаемое) в модуль объемного сжатия растет с температурой. Так как атомы расходятся на все большее расстояние по мере возрастания температуры, следует ожидать, что вклад потенциальной энергии в модуль объемного сжатия будет уменьшаться с ростом температуры. Другими словами, при повышении температуры колебания стремятся сделать кристалл «тверже», тогда как тепловой разброс атомов делает его «мягче». Эксперимент показывает, что второй фактор играет большую роль, и модуль объемного сжатия монотонно убывает с повышением температуры.

При температурах столь низких, что в (11.24) можно пренебречь температурной зависимостью первого слагаемого и удержать лишь член T^4 во вкладе внутренней энергии, находим

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{1}{\kappa}\right)_0 - \frac{9Nk\theta_D \gamma (\gamma - 1) \pi^4}{5V} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4, \quad (11.33)$$

где

$$\left(\frac{1}{\kappa}\right)_0 \equiv V \left(\frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2}\right)_{T=0} \quad (11.34)$$

представляет собой модуль объемного сжатия при абсолютном нуле. Зависимость вида T^4 , которая предсказывается формулой (11.33), имеет место при полуколичественном анализе для многих твердых тел, однако справедливость этого результата возрастает с понижением температуры.

§ 12. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

В методе канонического ансамбля свободная энергия рассматривается как термодинамический потенциал, наиболее естественно связанный с уровнями энергии кристалла. Это означает, что теория дает значения теплоемкости при постоянном объеме C_V , а не теплоемкости при постоянном давлении C_P , однако в эксперименте измеряется именно вторая величина. Согласно термодинамике, связь между теплоемкостями C_P и C_V имеет вид

$$C_P = C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa}. \quad (12.1)$$

Подставляя (11.16) в это соотношение, имеем

$$C_P = C_V (1 + \gamma \alpha T). \quad (12.2)$$

Как показано в § 11 настоящей главы, коэффициент теплового расширения α обращается в нуль при $T \rightarrow 0$ и увеличивается с ростом температуры. Следовательно, при низких температурах величины C_P и C_V примерно равны; даже при высоких температурах различие между ними невелико. Полагая типичные значения $\gamma = 2$ и $\alpha = 10^{-5}$, при $T = 1000$ К получаем $\gamma \alpha T = 2 \cdot 10^{-2}$, т. е. обе теплоемкости различаются всего на несколько процентов.

Для кристалла в гармоническом приближении $\gamma = 0$ и $C_P = C_V$. Следовательно, различие между теплоемкостями при постоянном объеме и постоянном давлении является чисто ангармоническим эффектом; это справедливо и в отношении теплового расширения, температурной зависимости упругих постоянных и температурной зависимости уравнения состояния.

§ 13. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ И ГИПОТЕЗА ГРЮНАЙЗЕНА

Величины ν_j в теории Дебая являются возможными частотами звуковых волн и зависят от объема согласно уравнению (7.13). Сохраняя дискретные обозначения и разрешая уравнение (7.13) относительно ν_j , получаем

$$\nu_j = \frac{1}{2} j C V^{-1/3}, \quad (13.1)$$

где $C = C_l$ для продольных волн и $C = C_t$ для поперечных. Логарифмируя (13.1), находим

$$\ln \nu_j = \ln C - \frac{1}{3} \ln V + \ln \left(\frac{1}{2} j \right), \quad (13.2)$$

так что

$$\frac{d \ln \nu_j}{d \ln V} = -\frac{1}{3} + \frac{d \ln C}{d \ln V}. \quad (13.3)$$

Из теории упругости известно, что скорости продольной и поперечной звуковых волн связаны с упругими постоянными изотропного тела соотношениями

$$C_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \quad (13.4)$$

$$C_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \quad (13.5)$$

где ρ — плотность, μ и λ — коэффициенты Ламэ. Эти коэффициенты связаны с коэффициентом сжимаемости κ и коэффициентом Пуассона σ формулами

$$\frac{1}{\kappa} = \lambda + \frac{3}{2}\mu, \quad (13.6)$$

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (13.7)$$

Так как продольные и поперечные звуковые волны имеют различные скорости, то из уравнения (13.3) видно, что в теории Дебая требуется ввести две постоянные Грюнайзена:

$$\gamma_t = \frac{1}{3} - \frac{d \ln C_t}{d \ln V}, \quad (13.8)$$

$$\gamma_l = \frac{1}{3} - \frac{d \ln C_l}{d \ln V}. \quad (13.9)$$

Если использовать (13.4) и (13.5) и учесть, что плотность ρ обратно пропорциональна объему, то выражения (13.8) и (13.9) примут вид

$$\gamma_t = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \mu}{d \ln V} - \frac{1}{6}, \quad (13.10)$$

$$\gamma_l = -\frac{1}{2} \frac{d \ln (\lambda + 2\mu)}{d \ln V} - \frac{1}{6}. \quad (13.11)$$

Поэтому, строго говоря, при построении уравнения состояния в теории Дебая требуется ввести не одну постоянную Грюнайзена, а две; если это сделано, то, например, для давления вместо (11.9) мы получили бы следующее выражение:

$$P = -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \frac{kT\gamma_l}{V} \sum_l \left(\frac{h\nu_l}{kT} \right) \frac{1}{e^{h\nu_l/kT} - 1} + \frac{kT\gamma_t}{V} \sum_t \left(\frac{h\nu_t}{kT} \right) \frac{1}{(e^{h\nu_t/kT} - 1)}, \quad (13.12)$$

где первая и вторая суммы берутся соответственно по всем продольным и всем поперечным модам. При построении подобных выражений нарушается простота теории Ми — Грюнайзена и требуется более сложное рассмотрение.

Переходя к непрерывному пределу, находим, что выражение для свободной энергии (3.13) принимает вид

$$A = E_0 + 3NkT \int_0^{\infty} g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu, \quad (13.13)$$

или после подстановки функции Дебая для распределения частот

$$A = E_0 + \frac{27NkT}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu. \quad (13.14)$$

Согласно уравнению (13.14), свободная энергия выражается только через одну частоту ν_D , зависящую от объема. Это означает, что в теории Дебая необходима лишь одна постоянная Грюнайзена. Однако такой вывод является следствием предположения о том, что можно ограничиться одной частотой обрезания как для продольных, так и для поперечных мод. Если взять две частоты соответственно для каждого типа мод, то, как было показано выше, потребуется ввести также две постоянные Грюнайзена.

Обычно введение одной постоянной Грюнайзена при построении уравнения состояния вполне достаточно для описания результатов с хорошей точностью.

§ 14. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ АНГАРМОНИЧНОСТЬ

Если бы предположение о гармоничности колебаний кристалла было верным, то коэффициент теплового расширения был бы в точности равен нулю, а коэффициент сжимаемости не зависел бы от температуры. Это можно видеть из уравнения (2.26), связывающего частоты нормальных колебаний и силовые постоянные $C_{\nu l}$. Для гармонического кристалла, в котором потенциальная энергия действительно является квадратичной функцией смещений атомов, силовые постоянные не зависят от положений атомов (а тем самым и от объема). Уравнение (2.26) показывает, что в этом случае частоты также не зависят от объема, и, следовательно, постоянная Грюнайзена равна нулю. Очевидно, тепловое расширение и температурная зависимость упругих постоянных являются ангармоническими эффектами; точнее, они должны определяться высшими членами в разложении потенциальной энергии, которыми мы пренебрегли, когда записывали разложение (2.1).

Вводя при построении уравнения состояния отличную от нуля постоянную Грюнайзена, мы по существу нарушили предположение о гармоничности и произвольным образом учли влияние

ангармоничности. Связь между методом Грюнайзена и наличием ангармоничности можно найти, если начать с выражения для ангармонического потенциала одноатомной цепочки

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i, j} C_{ij} u_i u_j + \frac{1}{6} \sum_{i, j, k} C_{ijk} u_i u_j u_k + \frac{1}{24} \sum_{i, j, k, l} C_{ijkl} u_i u_j u_k u_l, \quad (14.1)$$

где u_i — смещения атомов от своих средних положений. Ранее в разложении (2.1) мы пренебрегали последними двумя ангармоническими членами. Постоянные C_{ijk} и C_{ijkl} являются соответственно третьими и четвертыми производными от потенциальной энергии, вычисленными при $u_i = 0$.

Дифференцируя (14.1), имеем

$$\frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} = C_{ij} + \sum_k C_{ij^2 k} u_k + \sum_{k, l} C_{ijkl} u_k u_l, \quad (14.2)$$

таким образом, при учете ангармоничности решетки вторые производные от потенциала уже не являются постоянными, а зависят от смещений атомов и, следовательно, от длины цепочки (в трехмерном случае вторые производные от потенциала будут зависеть от объема). Как сохранить простоту гармонического приближения и записать потенциальную энергию по-прежнему в виде квадратичной формы (хотя, разумеется, такая запись будет не совсем точной)? Уравнение (14.2) показывает, что более правильно было бы считать силовые «постоянные» второго порядка функциями длины (или объема в трехмерном случае), чем настоящими постоянными. Именно так поступают в теории Грюнайзена и приходят к сдвигу минимума потенциальной энергии при изменении объема.

Из приведенных выше рассуждений следует, что метод Грюнайзена описывает эффекты ангармоничности лишь частично, так как ангармонические члены в нем учитываются не явно, а только через зависимость вторых производных от объема. Поэтому неудивительно, что теория Грюнайзена дает лишь полуколичественное описание свойств кристалла, зависящих от объема.

§ 15. ГАЗ ФОНОНОВ

Статистико-термодинамические функции в гармоническом приближении выражаются через частоты простых гармонических осцилляторов. Это оказывается возможным, так как существует преобразование от обычных координат смещений атомов к координатам нормальных мод. При этом динамические уравнения движения переходят в набор уравнений, каждое из которых описывает одну нормальную моду. Указанная процедура по

существо сводит задачу многих частиц для кристалла к набору одночастичных задач.

Можно показать, что гармоническое приближение эквивалентно модели независимых частиц, если рассмотреть статистику системы частиц со следующими свойствами:

1. Каждая частица может существовать в любом из состояний с уровнями энергии $\epsilon_j = \hbar\nu_j$.

2. Нет ограничений на число частиц, которые могут занимать один и тот же уровень энергии.

3. Нет ограничений на полное число частиц в системе, т. е. частицы не сохраняются.

Если частоты ν_j — возможные частоты электромагнитного излучения в нагретой полости, то соответствующие частицы являются *фотонами*, и на основе указанных трех свойств можно развить теорию излучения абсолютно черного тела.

Если частоты ν_j — возможные частоты колеблющегося твердого тела, то соответствующие «частицы»¹⁾ называются *фононами*. Ниже будет показано, что развитая в предыдущих параграфах этой главы статистическая термодинамика эквивалентна теории газа фононов.

Второе из указанных выше свойств требует, чтобы фононы описывались статистикой Бозе — Эйнштейна. Однако в силу третьего свойства функция распределения вероятности не вполне совпадает с соответствующей функцией для материальных частиц Бозе — Эйнштейна. Фононы могут рождаться и уничтожаться, так что при решении вариационной задачи (см. § 13 гл. 1) мы не должны использовать ограничение $\delta N = 0$. Множитель Лагранжа a , следовательно, не войдет в функцию распределения, так как для фононов $\mu = 0$. Вместо выражения (14.11) из гл. 1 мы получаем для числа фононов, энергия которых лежит в интервале $\epsilon_j \pm \Delta\epsilon$, следующее выражение:

$$N_j = \frac{\omega_j}{e^{\epsilon_j/kT} - 1}, \quad (15.1)$$

или, в непрерывной записи,

$$N(\epsilon) d\epsilon = \frac{\omega(\epsilon) d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (15.2)$$

Чтобы величины, входящие в уравнение (15.2), выразить через частоты, вспомним, что $Ng(\nu)d\nu$ есть число мод в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, которое мы отождествляем теперь с числом состояний фононов в том же интервале частот. Другими словами, плотность состояний фононов должна совпадать с

¹⁾ Точнее: «квазичастицы». — *Прим. ред.*

функцией распределения частот в кристалле. Уравнение (15.2) можно записать в виде

$$N(\nu) d\nu = \frac{Ng(\nu) d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (15.3)$$

где $N(\nu) d\nu$ — число фононов с частотами в интервале от ν до $\nu + d\nu$.

Далее нетрудно найти энергию системы фононов:

$$U_p = \int_0^{\infty} h\nu N(\nu) d\nu = N \int_0^{\infty} \frac{g(\nu) h\nu d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (15.4)$$

Теплоемкость этой системы при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U_p}{\partial T} \right)_V = Nk \int_0^{\infty} g(\nu) \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} d\nu, \quad (15.5)$$

а ее энтропия дается выражением

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = Nk \int_0^{\infty} g(\nu) \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} dT d\nu. \quad (15.6)$$

Внутренний интеграл можно вычислить, сделав замену переменной

$$y \equiv e^{h\nu/kT}, \quad (15.7)$$

это приводит к выражению

$$\int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} dT = - \int_{\infty}^{e^{h\nu/kT}} \frac{\ln y}{(y - 1)^2} dy. \quad (15.8)$$

Проинтегрируем по частям в правой части, тогда получим

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} dT &= \frac{\ln y}{y - 1} \Big|_{\infty}^{e^{h\nu/kT}} - \int_{\infty}^{e^{h\nu/kT}} \frac{dy}{y(y - 1)} = \\ &= \frac{h\nu}{kT} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}). \end{aligned} \quad (15.9)$$

Подставляя последнее выражение в (15.6), для энтропии имеем

$$S = \frac{N}{T} \int_0^{\infty} \frac{g(\nu) h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu - Nk \int_0^{\infty} g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu. \quad (15.10)$$

Умножая (15.10) на T и вычитая результат из выражения (15.4), находим свободную энергию $A \equiv U - TS$ для фо-

нонов:

$$A_p = NkT \int_0^{\infty} g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu. \quad (15.11)$$

Сравним теперь выражения (15.4), (15.5) и (15.11) с (4.6), (4.7) и (3.15). Очевидно, оба набора уравнений тождественно совпадают, за исключением того, что уравнения (4.6) и (3.15) содержат энергию нулевых колебаний E_0 . Это слагаемое появилось бы также и при анализе фононного газа, если бы мы определили фононы, как частицы, движущиеся не в нулевом, а в постоянном потенциале U_0 , и добавили к уровням энергии ε_j величины $h\nu_j/2$.

Проведенный выше анализ показывает, что, до тех пор пока речь идет о колебаниях, кристалл можно рассматривать как фононный газ. Эта концепция широко используется в теории твердого тела.

ТЕОРИЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

§ 1. СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ

Металлы отличаются от других типов твердых тел рядом своих свойств, например высокой теплопроводностью и электропроводностью. Это заставляет предположить, что металлы содержат большое число высокоподвижных электронов. Действительно, совокупность экспериментальных данных и теоретический анализ приводят к выводу, что металлы содержат электроны, не связанные ни с какими атомами, но принадлежащие кристаллу в целом. На языке квантовой теории это означает, что волновая функция данного электрона размазана по всему кристаллу, а не локализована вблизи какого-то атома. Используя представление о частицах, можно сказать, что электроны свободно перемещаются по всему кристаллу, а не находятся в пределах ограниченной локализованной орбиты.

Одно из наиболее ранних успешных приближений в теории металлов — теория свободных электронов. В этом приближении металл рассматривают как состоящий из решетки ионных остовов, каждый из которых имеет ядро и оболочку с сильно связанными электронами, и большого числа практически независимых электронов. Обычно последние считают полностью свободными, а металл — «ящиком», содержащим их.

Мы собираемся использовать теорию Ферми — Дирака, поскольку она применяется в теории электронов в металлах, поэтому мы вправе поставить вопросы о законности приближения свободных электронов. В частности, желательно знать, сколько электронов в металле действительно можно рассматривать как свободные, а сколько из них сильно связано с ионными остовами. Обычно за число свободных электронов (в расчете на атом) принимается число валентных электронов. Однако все же весь этот вопрос играет не столь существенную роль, как можно было бы предположить. Дело в том, что, применяя теорию к реальным металлам, можно рассматривать плотность электронов как параметр, подлежащий определению в эксперименте.

Значительно более важный вопрос состоит в том, чтобы попытаться понять, каким образом вообще теория свободных электронов может успешно описывать реальный металл. Мы знаем, что ни один из электронов в металле не является независимым:

они взаимодействуют друг с другом и с ионными остовами с помощью интенсивных кулоновских сил. Однако имеется несколько факторов, которые позволяют рассматривать валентные электроны как свободные. Во-первых, в среднем в пределах большего объема заряды ионов компенсируют заряды электронов. Иначе говоря, электроны двигаются как бы на фоне положительного заряда, стремящегося нейтрализовать электроны. Таким образом, в модели свободных электронов можно говорить о наличии трехмерного периодического потенциала ионных остовов, сглаженного до некоторого среднего значения. Кроме того, если решать задачу электростатики о заряженном электроне, находящемся в «море» подвижных заряженных частиц, мы увидим, что потенциал каждого электрона экранируется другими электронами. Это резко уменьшает область, в которой взаимодействие двух частиц играет существенную роль. Все сказанное выше объясняет, почему в первом приближении взаимодействиями между электронами можно пренебречь.

Наконец, из квантовой механики следует важный результат о том, что при наличии идеального периодического потенциала электроны не испытывают никакого сопротивления при движении. Наблюдаемое в реальных металлах сопротивление возникает благодаря наличию нерегулярностей в периодической структуре, а не взаимодействию электронов с ионными остовами. Нерегулярности, или дефекты, могут быть различного рода, в том числе колебания атомов, вакансии, дислокации, примесные атомы, границы зерен или какие-либо другие причины, нарушающие регулярное кристаллическое упорядочение ионных остовов. Это не означает, что регулярная ионная структура вообще не влияет на движение электронов: влияние существует, и проявляется оно в изменении инертных свойств электронов. Обычно достаточно приписать электрону некоторую «эффективную массу» m^* вместо действительной массы m . Электроны тогда будут двигаться через кристалл подобно свободным фермиевским частицам с массой m^* .

Таким образом, в теории и на практике имеется некоторое оправдание применимости приближения свободных электронов к металлам. Теория дает лучшие результаты для щелочных металлов и достаточно хорошие — для благородных. Интересно заметить, что в случае щелочных металлов модель электрона в потенциальном ящике не так уж далека от истины. Вычисления, основанные на экспериментальных значениях ионных и металлических радиусов, показывают, что ионные остовы в натрии занимают лишь немногим более $1/10$ всего объема металла; остальные $9/10$ объема «пустые», если не считать свободных электронов.

§ 2. ВЫБОР СТАТИСТИКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Наша первая цель — показать, что полуклассическая статистика не описывает адекватно свободные электроны в металлах; для этого следует использовать квантовую статистику. Из полученных ранее результатов [см. формулы (14.10) и (14.13) из гл. 1] ясно, что квантовая статистика сводится к полуклассической при условии

$$e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} \gg 1 \quad (2.1)$$

для всех ε_j . Можно записать это неравенство в виде

$$e^{-\mu/kT} \gg e^{-\varepsilon_j/kT},$$

откуда, учитывая положительность всех ε_j , можно усилить условие применимости полуклассического приближения (2.1)

$$e^{-\mu/kT} \gg 1. \quad (2.2)$$

Теория идеального газа была построена в предположении, что условие (2.2) выполняется. Мы получили также формулу для μ [см. (15.25) из гл. 1], выражающую зависимость μ от массы частиц, их концентрации и температуры; согласно этой формуле, имеем

$$e^{-\mu/kT} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N}; \quad (2.3)$$

таким образом, можно проверить законность условия (2.2) для различных типов частиц. Если оно выполняется, то применение полуклассической статистики оправдано, если нет — необходимо использовать квантовую статистику.

Из формулы (2.3) видно, что большая масса частиц, высокая температура и малая плотность частиц способствуют более точному выполнению полуклассического приближения. Оценим величину (2.3) для системы атомов водорода. Подставляя соответствующие значения k , h и m , имеем

$$e^{-\mu/kT} = 1,89 \cdot 10^{20} T^{3/2} \frac{V}{N}. \quad (2.4)$$

Пусть плотность атомов водорода равна $N/V = 1,89 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что соответствует давлению примерно 7 атм при 0°C . Тогда из (2.4) получаем

$$e^{-\mu/kT} = T^{3/2},$$

и при достаточно низкой температуре (например, 10 К) имеем

$$e^{-\mu/kT} \approx 31,6.$$

Это означает, что даже при очень низких температурах система атомов водорода может весьма точно описываться полуклассической статистикой. Вообще для системы атомов или мо-

лекул нет необходимости применять квантовую статистику, за исключением случая чрезвычайно низких температур.

С другой стороны, аналогичное вычисление для электронов приводит к противоположному результату. Подставляя в (2.3) в качестве массы m массу электрона, получаем

$$e^{-\mu/kT} = 2,42 \cdot 10^{15} T^{3/2} \frac{V}{N}. \quad (2.5)$$

Положим $N/V = 2,42 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — эта величина примерно совпадает с плотностью свободных электронов в металлах. Тогда имеем

$$e^{-\mu/kT} = 10^{-7} T^{3/2}, \quad (2.6)$$

откуда вытекает, что $e^{-\mu/kT} \ll 1$ при всех температурах, кроме чрезвычайно высоких. Даже при $T = 10\,000 \text{ К}$ получаем $e^{-\mu/kT} = 0,1$, так что при всех температурах, представляющих реальный интерес, для электронов в металлах необходимо использовать квантовую статистику, так как найденное нами условие противоречит (2.2).

В полупроводниках плотность свободных электронов изменяется в пределах от 10^9 до 10^{17} см^{-3} , поэтому для них полуклассическая статистика часто бывает применима.

§ 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Начнем рассмотрение статистики свободных электронов, используя тот факт, что возможные уровни энергии расположены очень близко друг к другу. Формулу (14.10) из гл. 1 можно записать тогда в виде, соответствующем непрерывному спектру:

$$N(\epsilon) = \frac{\omega(\epsilon)}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1}, \quad (3.1)$$

где $N(\epsilon)$ имеет теперь следующий смысл: $N(\epsilon)d\epsilon$ — число электронов, имеющих энергии в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$. Чтобы найти возможные уровни энергии, следует решить задачу о частице в ящике; ее уровни энергии определяются формулой (15.6) из гл. 1 и в точности совпадают с уровнями энергии в случае идеального газа. Следовательно, плотность состояний $\omega(\epsilon)$, равная числу состояний в интервале энергии от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, дается выражением, аналогичным (15.14) из гл. 1, с одним небольшим изменением. Поскольку каждый электрон может находиться в одном из двух возможных спиновых состояний, то одинаковую энергию, определяемую набором целых чисел j_1, j_2, j_3 , может иметь уже не один электрон, а два. Для электронов,

следовательно, функция плотности состояний вдвое превышает соответствующую функцию для идеального газа, так что

$$\omega(\varepsilon) = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m^{3/2} V \sqrt{\varepsilon}, \quad (3.2)$$

или, используя постоянную C , определяемую формулой (15.16) из гл. 1, имеем

$$\omega(\varepsilon) = CV \sqrt{\varepsilon}. \quad (3.3)$$

Подставляя это выражение в (3.1), получаем

$$N(\varepsilon) = CV \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon), \quad (3.4)$$

где величина

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (3.5)$$

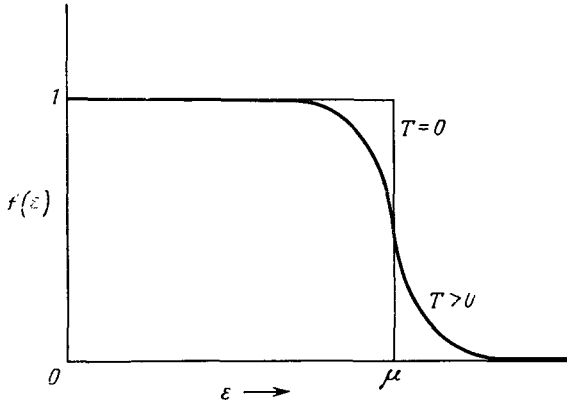
называется *функцией распределения Ферми*.

Свойства функции (3.5) играют основополагающую роль в дальнейшем обсуждении, поэтому их следует тщательно изучить. Физический смысл функции распределения Ферми состоит в том, что она дает вероятность нахождения электрона в данном состоянии с энергией ε ; если умножить ее на число состояний с данной энергией, мы получим число электронов с данной энергией.

Из предварительных вычислений [см. (2.5) и (2.6)] нам известно, что величина μ положительная и значительно превосходит kT при обычных температурах; величина $f(\varepsilon) < 1$, так как экспоненциальная функция всегда положительная. Общее поведение функции Ферми таково, что она практически равна 1 при низких энергиях и убывает до 0, когда ε приближается к максимальной энергии электрона. Оценим ширину интервала энергий, в котором $f(\varepsilon)$ существенно отличается от 0 или 1, а также быстроту спадания функции от 1 до 0 в этом интервале. При $\varepsilon = \mu$ имеем $f(\varepsilon) = f(\mu) = 1/2$; при $\varepsilon < \mu$ величина $f(\varepsilon)$ тем ближе к 1, чем больше разность $\mu - \varepsilon$. Если $\mu - \varepsilon = 3kT$, согласно (3.5), находим, что функция $f(\varepsilon)$ отличается от 1 всего лишь на 5%. Если $\varepsilon > \mu$, то чем больше разность $\varepsilon - \mu$, тем ближе $f(\varepsilon)$ к 0. При $\varepsilon - \mu = 3kT$, согласно (3.5), получаем, что функция $f(\varepsilon)$ отличается от 0 всего лишь на 5%. Следовательно, искомый интервал энергии, в котором функция $f(\varepsilon)$ значительно отличается от 0 или 1, примерно в 5–6 раз превышает тепловую энергию kT , и функция распределения Ферми имеет вид, изображенный на фиг. 3.1. Чем ниже температура, тем быстрее спадает $f(\varepsilon)$ от 1 до 0; в пределе нулевой температуры $f(\varepsilon)$ представляет собой ступенчатую функцию, имеющую значение, равное 1 при $0 \leq \varepsilon < \mu$ и 0 — при $\varepsilon > \mu$ (фиг. 3.1).

При анализе функции распределения Ферми мы пришли к физическому истолкованию химического потенциала μ для свободных электронов. Именно это есть энергия состояния, вероятность нахождения электрона в которой равна $1/2$; величину μ в теории твердого тела обычно называют энергией Ферми.

Поскольку при комнатных температурах $\mu \gg kT$, ширина переходной области от $f(\varepsilon) \approx 1$ до $f(\varepsilon) \approx 0$ очень мала по сравнению с энергией Ферми для электронов. Действительно, при



Фиг. 3.1. Функция Ферми $f(\varepsilon) = [e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1]^{-1}$.

комнатной температуре $kT \approx 1/40$ эВ, тогда как из экспериментальных данных следует, что в металлах $\mu \approx 2 \div 6$ эВ. Это означает, что функция распределения Ферми является почти ступенчатой при не слишком высоких температурах. В частности, комнатная температура является низкой для электронов, и для построения теории свободных электронов в металле адекватным является низкотемпературное приближение. В пределе при $T \rightarrow 0$ $f(\varepsilon) \rightarrow 1$ при $\varepsilon < \mu$ и $f(\varepsilon) \rightarrow 0$ при $\varepsilon > \mu$, так что (3.4) принимает вид

$$N(\varepsilon) = \begin{cases} CV \sqrt{\varepsilon}, & \varepsilon < \mu_0, \\ 0, & \varepsilon > \mu_0, \end{cases} \quad (3.6)$$

где μ_0 — энергия Ферми при абсолютном нуле температур. Выражение для μ_0 можно получить, интегрируя (3.6) от 0 до μ_0 (μ_0 — максимальная энергия, которую может иметь электрон при $T = 0$),

$$\int_0^{\mu_0} N(\varepsilon) d\varepsilon = CV \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (3.7)$$

Левая часть этого уравнения, представляет собой полное число электронов N . Вычисляя интеграл в правой части, имеем

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{2CV} \right)^{2/3}, \quad (3.8)$$

или, используя определение C :

$$C = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m^{3/2}, \quad (3.9)$$

из (3.8) находим

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}. \quad (3.10)$$

Выражение (3.10) позволяет оценить величину энергии Ферми для электронов в металле путем подстановки соответствующих значений h , m и N/V ; в результате получаем несколько электрон-вольт.

Нетрудно вычислить также среднюю энергию электрона. По определению среднего

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \int \epsilon N(\epsilon) d\epsilon; \quad (3.11)$$

учитывая, что при абсолютном нуле $N(\epsilon) = CV\sqrt{\epsilon}$, для средней энергии $\bar{\epsilon}_0$ при абсолютном нуле получаем

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{CV}{N} \int_0^{\mu_0} \epsilon^{3/2} d\epsilon, \quad (3.12)$$

откуда, интегрируя, имеем

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{2}{5} \frac{CV}{N} \mu_0^{5/2}. \quad (3.13)$$

Определяя CV/N из (3.8) и подставляя результат в (3.13), находим

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{3}{5} \mu_0, \quad (3.14)$$

т. е. средняя энергия электрона составляет $3/5$ его максимальной энергии.

Часто бывает удобно и полезно выражать научные результаты в различных формах. До сих пор мы обсуждали свойства независимых электронов на языке частиц. Используя дуализм частиц и волн в квантовой механике, сформулируем полученные результаты на языке волн. Частицы двигаются в ящике в отсутствие потенциала взаимодействия; их энергия является полностью кинетической, что на языке частиц означает

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} mv^2, \quad (3.15)$$

где \mathbf{p} — импульс электрона, v — его скорость. Согласно соотношению де Бройля, волновой и корпускулярный аспекты электрона связаны между собой:

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{e}; \quad (3.16)$$

здесь \mathbf{e} — единичный вектор в направлении движения электрона, λ — длина волны электрона. Определим вектор \mathbf{k} :

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{e}; \quad (3.17)$$

назовем его *волновым вектором*. Он определяет длину волны в направлении движения электрона; подставляя (3.17) в (3.16), получаем выражение

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad (3.18)$$

где $\hbar = h/2\pi$ [множитель 2π введен в определение (3.17) для удобства при использовании в квантовой теории кристаллов].

Подставляя (3.18) в (3.15), запишем энергию на языке волн в виде

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (3.19)$$

Максимальную величину вектора \mathbf{k} при абсолютном нуле можно получить, заменив в (3.19) ε на μ_0 ; тогда имеем

$$(\mathbf{k}_M^0)^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \mu_0. \quad (3.20)$$

Волновые векторы можно рассматривать как непрерывные параметры, определяющие энергию, однако, строго говоря, они образуют дискретный набор, отвечающий допустимым значениям уровней энергии частицы в ящике. Используя формулы (15.6) из гл. 1 и (3.19), видим, что \mathbf{k} может принимать лишь значения, удовлетворяющие уравнению

$$\mathbf{k}^2 = \frac{\pi^2}{V^{2/3}} (j_1^2 + j_2^2 + j_3^2). \quad (3.21)$$

Пусть k_x, k_y, k_z — компоненты вектора \mathbf{k} в декартовой системе координат:

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{i} + k_y \mathbf{j} + k_z \mathbf{k}, \quad (3.22)$$

здесь $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — взаимно ортогональные единичные векторы вдоль координатных осей. Согласно определению скалярного произведения, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = k^2$; тогда из (3.21) и (3.22) находим

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{V^{1/3}} (j_1 \mathbf{i} + j_2 \mathbf{j} + j_3 \mathbf{k}). \quad (3.23)$$

Энергия является квадратичной функцией \mathbf{k} , так что в пространстве координат k_x, k_y, k_z она является сферически

симметричной функцией. Векторы \mathbf{k}_M^0 из (3.20) определяют сферу в \mathbf{k} -пространстве, на поверхности которой энергия электрона принимает максимальное значение. Все возможные волновые векторы из (3.23) выходят из начала координат в \mathbf{k} -пространстве и заканчиваются в какой-либо точке внутри этой сферы. Указанная сфера носит название *сферы Ферми*, а ее поверхность — *поверхности Ферми* для свободных электронов.

Очевидно, функцию распределения Ферми — Дирака можно выразить через скорости, импульсы или волновые векторы, а также и через энергии. Необходимо лишь найти выражение для плотности состояний $\omega(\varepsilon)$ в новых переменных и затем умножить его на функцию распределения Ферми. Если выбрать какой-либо набор близких состояний, то их число не изменится независимо от способа обозначения — с помощью скоростей, импульсов, энергий или значений \mathbf{k} . Другими словами,

$$\omega(\varepsilon)d\varepsilon = \omega(v)dv = \omega(p)dp = \omega(k)dk, \quad (3.24)$$

где $\omega(v)dv$ — число состояний, при которых скорости электронов лежат в интервале от v до $v + dv$; аналогично определяются величины $\omega(p)dp$ и $\omega(k)dk$. Перепишем (3.24) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \omega(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{dk}, \\ \omega(p) &= \omega(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{dp}, \\ \omega(v) &= \omega(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{dv}; \end{aligned} \quad (3.25)$$

используя (3.15) и (3.19) для вычисления производных, а также выражение (3.2) для $\omega(\varepsilon)$, получаем

$$\omega(k) = V \frac{k^2}{\pi^2}, \quad (3.26)$$

$$\omega(p) = V \frac{p^2}{\pi^2 \hbar^3}, \quad (3.27)$$

$$\omega(v) = V \frac{m^3 v^2}{\hbar^3}. \quad (3.28)$$

Умножая эти выражения на функцию распределения Ферми, находим распределение электронов в переменных k , p и v соответственно:

$$N(k) = V \frac{k^2}{\pi^2} f, \quad (3.29)$$

$$N(p) = V \frac{p^2}{\pi^2 \hbar^3} f, \quad (3.30)$$

$$N(v) = V \frac{m^3 v^2}{\hbar^3} f. \quad (3.31)$$

Часто бывает необходимо подсчитать число электронов, имеющих импульсы в определенном диапазоне и движущихся в данном направлении. Введем для этого сферическую систему координат в пространстве импульсов (радиус p , широта θ , азимут φ) и определим функцию $\omega(p, \theta, \varphi)$ так, чтобы величина $\omega(p, \theta, \varphi) d\Omega_p$ давала число состояний, для которых векторы импульсов лежат внутри элемента телесного угла $d\Omega_p$; в сферических координатах этот элемент имеет вид

$$d\Omega_p = p^2 \sin \theta d\theta d\varphi dp. \quad (3.32)$$

Очевидно, функция $\omega(p) dp$ дается интегралом от $\omega(p, \theta, \varphi) d\Omega_p$ по всем θ и φ ; согласно (3.27), имеем

$$\omega(p) dp = \frac{V p^2}{\pi^2 \hbar^3} dp = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \omega(p, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi p^2 dp. \quad (3.33)$$

Распределение электронов по импульсам является изотропным, т. е. для данного p число состояний одинаково независимо от направления импульса (см. предшествующее обсуждение k -пространства). Другими словами, $\omega(p, \theta, \varphi)$ не зависит от θ и φ , поэтому функцию плотности состояний можно вынести из-под знака интеграла в правой части (3.33):

$$\omega(p, \theta, \varphi) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (3.34)$$

Вычисляя интеграл, находим

$$\omega(p, \theta, \varphi) = \frac{2V}{\hbar^3}. \quad (3.35)$$

Число состояний в элементе объема пространства импульсов не зависит от выбора системы координат, так что можно записать

$$d\Omega_p = dp_x dp_y dp_z, \\ \omega(p, \theta, \varphi) d\Omega_p = \omega(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z, \quad (3.36)$$

где p_x, p_y, p_z — компоненты импульса в декартовой системе координат. Сравнивая между собой (3.35) и (3.36), получаем

$$\omega(p_x, p_y, p_z) = \frac{2V}{\hbar^3}. \quad (3.37)$$

Умножая (3.37) на функцию распределения Ферми, для функции распределения электронов по импульсам находим

$$N(p_x, p_y, p_z) = \frac{2V}{\hbar^3} f, \quad (3.38)$$

где $N(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z$ — число электронов с компонентами импульса в интервалах от p_x до $p_x + dp_x$, от p_y до $p_y + dp_y$ и от

p_z до $p_z + dp_z$. Аналогично, нетрудно показать, что функция распределения электронов по скоростям дается выражением

$$N(v_x, v_y, v_z) = \frac{2Vm^3}{h^3} f, \quad (3.39)$$

где $N(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ — число электронов с компонентами скорости в интервалах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$ и от v_z до $v_z + dv_z$; соответствующая формула для функции распределения по волновым векторам имеет вид

$$N(k_x, k_y, k_z) = \frac{V}{4\pi^3} f. \quad (3.40)$$

§ 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРМИ-ГАЗА

Статистико-термодинамические формулы для газа свободных электронов можно получить, если известна зависимость энергии Ферми и внутренней энергии от температуры. Выражение для энергии Ферми можно найти, зная, что полное число электронов определяется интегралом от функции распределения по всему интервалу энергий

$$N = \int_0^{\infty} N(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.1)$$

Полная энергия электронов равна

$$U = N\bar{\epsilon} = \int_0^{\infty} \epsilon N(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.2)$$

Если функцию распределения подставить в (4.1) и (4.2), то эти уравнения примут вид

$$N = CV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} d\epsilon, \quad (4.3)$$

$$U = CV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} d\epsilon. \quad (4.4)$$

Таким образом, для нахождения зависимости μ и U от температуры необходимо лишь вычислить интегралы. Сделать это в замкнутой форме нельзя, но имеется хорошо разработанный метод вычисления интегралов такого типа с помощью быстро сходящихся рядов. Этот метод основан на том, что производная от функции Ферми практически равна нулю везде, кроме окре-

стности энергии Ферми, где она велика; это видно непосредственно из фиг. 3.1.

Интегралы в (4.3) и (4.4) являются примерами фермиевских интегралов, которые в общем виде записываются так:

$$I = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.5)$$

Здесь $f(\varepsilon)$ — функция Ферми, определяемая формулой (3.5), а $g(\varepsilon)$ — любая монотонно возрастающая функция, равная 0 при $\varepsilon = 0$. Интегрируя (4.5) по частям, находим

$$I = F(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (4.6)$$

где

$$F(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(x) dx. \quad (4.7)$$

Очевидно, $F(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon = 0$, а $f(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon \rightarrow \infty$. Тогда первое слагаемое в правой части (4.6) исчезает и

$$I = - \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (4.8)$$

В приложении V показано, что для фермиевского интеграла можно найти быстро сходящееся степенное разложение; очень хорошее приближение для интеграла I получается, если удерживать в этом разложении только первые три члена:

$$I = F_0(\mu) + \frac{(2\pi kT)^2}{24} F_2(\mu) + 1,22 \cdot 10^{-3} (2\pi kT)^4 F_4(\mu), \quad (4.9)$$

где

$$F_0(\mu) = F(\mu), \quad F_2(\mu) = \left(\frac{d^2 F}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu}, \quad F_4(\mu) = \left(\frac{d^4 F}{d\varepsilon^4} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (4.10)$$

Даже оборванный ряд (4.9) дает значительно более точное приближение, чем это обычно требуется, и, как мы увидим позже, почти всегда вполне достаточно ограничиться первыми двумя членами.

Нетрудно теперь получить формулы для термодинамических функций. Чтобы найти энергию Ферми μ , запишем (4.3) в виде

$$\frac{N}{CV} = \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon; \quad (4.11)$$

определяя N/CV из (3.8) и подставляя результат в левую часть (4.11), получаем

$$\frac{2}{3} \mu_0^{3/2} = \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.12)$$

Правая часть выражения (4.12) представляет собой фермиевский интеграл вида (4.5), в котором

$$g(\varepsilon) \equiv \varepsilon^{1/2}, \quad (4.13)$$

а

$$F(\varepsilon) \equiv \int_0^{\varepsilon} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2}. \quad (4.14)$$

Первые четыре производные от $F(\varepsilon)$ имеют вид

$$\begin{aligned} F_1(\varepsilon) &= \varepsilon^{1/2}, & F_2(\varepsilon) &= \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2}, \\ F_3(\varepsilon) &= -\frac{1}{4} \varepsilon^{-3/2}, & F_4(\varepsilon) &= \frac{3}{8} \varepsilon^{-5/2}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Чтобы применить формулу (4.9), необходимо знать $F_0(\mu)$, $F_2(\mu)$ и $F_4(\mu)$; в данном случае имеем

$$F_0(\mu) = \frac{2}{3} \mu^{3/2}, \quad F_2(\mu) = \frac{1}{2} \mu^{-1/2}, \quad F_4(\mu) = \frac{3}{8} \mu^{-5/2}. \quad (4.16)$$

Подставляя эти значения в правую часть (4.9), для фермиевского интеграла вида (4.12) получаем

$$\frac{2}{3} \mu_0^{3/2} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{(2\pi kT)^2}{48} \mu^{-1/2} + \frac{3 \cdot 1,22 \cdot 10^{-3}}{8} (2\pi kT)^4 \mu^{-5/2}, \quad (4.17)$$

откуда

$$\mu_0 = \mu \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 + 27,4 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^4 \right]^{2/3}. \quad (4.18)$$

О быстроте сходимости степенного разложения фермиевского интеграла можно судить, если подставить разумные значения температуры и энергии Ферми в (4.18), а затем сравнить величину второго и третьего членов в квадратной скобке с единицей. Чем выше температура и ниже уровень Ферми, тем медленнее сходится ряд (4.18). Выберем kT порядка 0,1 эВ, а μ порядка 1 эВ — это соответствует металлу с низким уровнем Ферми при температуре около 1200 К. Даже при таком условии второе слагаемое в квадратных скобках в (4.18) составляет лишь примерно 10^{-2} , тогда как третье будет порядка $2 \cdot 10^{-5}$. Практически без потери точности можно опустить третье слагаемое при всех температурах, реально представляющих интерес в эксперименте. Даже второй член по существу является не более чем поправкой,

μ изменяется с температурой так медленно, что внутри скобки его можно заменить величиной μ_0 . Вследствие этого выражение (4.18) можно записать в виде

$$\mu_0 = \mu \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{2/3}, \quad (4.19)$$

откуда для μ получаем

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-2/3}; \quad (4.20)$$

учитывая малость второго слагаемого в квадратных скобках, разлагая его в ряд и удерживая лишь первые два члена, имеем

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (4.21)$$

откуда ясно, что уровень Ферми понижается при повышении температуры.

Аналогичное вычисление можно провести, чтобы получить выражение для энергии. Согласно (4.4), имеем

$$\frac{U}{CV} = \int_0^{\infty} \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.22)$$

Это есть фермиевский интеграл вида (4.5), где

$$g(\epsilon) = \epsilon^{3/2}, \quad \text{а} \quad F(\epsilon) = 2\epsilon^{5/2}/5.$$

Применяя формулу (4.9) к этому интегралу, находим

$$\frac{U}{CV} = \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{(\pi k T)^2}{4} \mu^{1/2}, \quad (4.23)$$

а для получения энергии, выраженной через μ_0 , достаточно просто подставить (4.21) в (4.23):

$$\frac{U}{CV} = \frac{2}{5} \mu_0^{5/2} \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{5/2} + \frac{(\pi k T)^2}{4} \mu_0^{1/2} \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.24)$$

Учитывая, что произведение CV , входящее в (3.8), дается формулой

$$CV = \frac{3N}{2} \mu_0^{-3/2}, \quad (4.25)$$

и подставив его в (4.24), для энергии в расчете на частицу найдем

$$\frac{U}{N} \equiv \bar{\epsilon} = \frac{3}{8} \mu_0 \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{5/2} + \frac{3(\pi k T)^2}{8\mu_0} \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.26)$$

Используя биномиальную формулу для разложения степеней в (4.26) и удерживая члены порядка не выше $(kT/\mu_0)^2$, получаем

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi kT}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (4.27)$$

откуда видно, что энергия возрастает с температурой.

Теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad (4.28)$$

далее, дифференцируя U , определяемое формулой (4.27), находим

$$C_V = \frac{\pi^2 N k}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right), \quad (4.29)$$

отсюда видно, что теплоемкость является линейной функцией температуры.

Энтропия просто вычисляется из термодинамического уравнения

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad (4.30)$$

которое с учетом (4.29) приводит к выражению

$$S = \frac{\pi^2 N k}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right); \quad (4.31)$$

оно означает, что энтропия ферми-газа равна его теплоемкости.

Для свободной энергии $A = U - TS$, используя (4.27) и (4.31), получаем

$$A = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 - \frac{5}{12} \left(\frac{\pi kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (4.32)$$

Таким образом, мы выразили все основные термодинамические свойства через значение уровня Ферми при абсолютном нуле.

§ 5. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ В МЕТАЛЛАХ

До открытия квантовой теории и разработки статистики Ферми — Дирака существовал целый ряд противоречий в интерпретации экспериментов, проведенных с металлами. Данные по электропроводности и теплопроводности можно было объяснить только при допущении существования свободных электронов. Однако, если такие электроны действительно имелись, классическая статистическая механика предсказывала, что они должны давать в теплоемкость вклад, равный $3k$ в расчете на частицу. В результате теплоемкость проводников должна была

быть вдвое больше, чем изоляторов. Однако в действительности для проводников и изоляторов экспериментально получены почти одинаковые теплоемкости. Этот факт нетрудно понять на основе квантостатистического результата (4.29). В области температуры 1200 К величина $kT/\mu_0 \approx 0,05$, если $\mu_0 \approx 2$ эВ, но она убывает до 0,01, если $\mu_0 \approx 10$ эВ (такие значения μ_0 выбраны потому, что для большинства металлов уровень Ферми лежит в этих пределах). При указанных значениях величины kT/μ_0 на основе (4.29) следует ожидать, что в области высоких температур электронная теплоемкость составляет от 0,25к до 0,05к в расчете на частицу. Это означает, что в высокотемпературное значение, описываемое формулой Дюлонга — Пти, электронная теплоемкость дает вклад порядка 2—8%, причем с понижением температуры вклад убывает.

Несмотря на малость значения электронной теплоемкости, ее можно отделить от теплоемкости, возникающей из-за колебаний решетки кристалла. Это можно сделать потому, что при низких температурах электронная теплоемкость убывает линейно с уменьшением температуры, тогда как решеточная, согласно теории Дебая, — по закону T^3 . В результате при достаточно низких температурах электронный вклад становится больше решеточного вклада. При низких температурах полная теплоемкость равна

$$C_V (\text{полная}) = A_1 T + A_2 T^3, \quad (5.1)$$

здесь первое слагаемое в правой части представляет собой электронный вклад, тогда как второе — решеточный. Постоянная A_1 определяется коэффициентом при T в формуле (4.29):

$$A_1 = \frac{\pi^2 N k^2}{2\mu_0}. \quad (5.2)$$

Используя (3.10), имеем

$$A_1 = \frac{4m\pi^2 k^2 N}{h^2} \left(\frac{\pi V}{3N} \right)^{2/3}, \quad (5.3)$$

тогда как, согласно теории Дебая для A_2 , получаем

$$A_2 = \frac{12\pi^4 k N}{5\theta_D^3}. \quad (5.4)$$

Таблица 3.1

Эффективная масса и энергия Ферми для некоторых металлов

Энергия Ферми вычислена на основе теории свободных электронов. Эффективные массы для щелочных металлов получены на основе теории псевдопотенциала [23]. Эффективные массы для благородных металлов взяты из работы [24].

Металл	m^*/m	μ , эВ
Li	1,19	4,72
Na	1,0	3,12
K	0,99	2,14
Rb	0,97	1,82
Cs	0,98	1,53
Cu	0,99	7,04
Ag	1,01	5,51
Au	1,01	5,51

Если число свободных электронов в металле известно, величину A_1 можно, разумеется, найти с помощью (5.3). Разумно считать, что N равно числу валентных электронов. Однако вычисленные значения A_1 не всегда хорошо совпадают с экспериментальными данными, если при вычислениях используется обычная масса электрона. Причину этого можно найти, рассмотрев квантовую теорию электрона, движущегося в трехмерном периодическом потенциальном поле, созданном кристаллом. Действие периодического потенциала сводится к изменению инертных свойств электрона; при этом, хотя электроны и можно считать свободными с достаточной точностью, массу электрона m следует заменить «эффективной массой» m^* . Отношение m^*/m является мерой влияния потенциала решетки на квазисвободные электроны. Это отношение, вычисленное по данным теплоемкости для некоторых металлов, приведено в табл. 3.1 вместе со значениями энергии Ферми.

§ 6. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Уравнение состояния электронного газа можно получить, взяв производную от свободной энергии по объему с обратным знаком. Для этого следует сначала представить свободную энергию как функцию объема и температуры, подставив (3.8) в (4.32):

$$A = \frac{3N}{5} \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} V^{-2/3} - \frac{N(\pi kT)^2}{4} \left(\frac{2C}{3N} \right)^{2/3} V^{2/3}. \quad (6.1)$$

Далее, воспользовавшись уравнением

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T, \quad (6.2)$$

найдем давление как функцию объема и температуры

$$P = \frac{2N}{5} \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} V^{-5/3} + \frac{N}{6} (\pi kT)^2 \left(\frac{2C}{3N} \right)^{2/3} V^{-1/3}. \quad (6.3)$$

Уравнение (6.3) является *уравнением состояния газа свободных электронов*; используя (3.8), можно выразить давление P через μ_0

$$P = \frac{2N\mu_0}{5V} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (6.4)$$

При плотности электронов 10^{22} см⁻³ и энергии Ферми 5 эВ основной член в (6.4) дает для давления значение примерно $3 \cdot 10^4$ атм. Это означает, что свободные электроны должны были бы разорвать металл на части. Ничего подобного, однако, не происходит из-за взаимодействия между электронами и ионами. Отсюда ясно, что любая теория связей в металлах должна принимать во внимание наличие свободных электронов.

Если сравнить формулу (6.4) с формулой (4.27) для энергии, то видно, что

$$PV = \frac{2}{3} U. \quad (6.5)$$

Такая связь между PV и энергией сохраняется также и для идеального газа [это можно видеть, объединив формулы (15.26) и (15.27) из гл. 1].

Модуль объемного сжатия $1/\kappa$ определяется формулой

$$\frac{1}{\kappa} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (6.6)$$

Дифференцируя выражение (6.3) для давления и подставляя в (6.6), получаем

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{2N}{3V} \left(\frac{3N}{2CV} \right)^{2/3} + \frac{N(\pi kT)^2}{18V} \left(\frac{2CV}{3N} \right)^{2/3}, \quad (6.7)$$

или, используя (3.8), находим

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{2N\mu_0}{3V} \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (6.8)$$

Снова учет основного члена достаточен для получения оценки величины $1/\kappa$. Полагая $N/V = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_0 = 5 \text{ эВ}$, имеем $1/\kappa \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$, что по порядку величины совпадает с измеряемыми значениями модуля объемного сжатия в металлах. Следовательно, свободные электроны вносят заметный вклад в упругие свойства металлов.

Очевидно, уравнения, приведенные в этом параграфе, непосредственно неприменимы к электронам в металлах. Пренебрежение взаимодействием электронов с решеткой дает хорошие результаты лишь для идеального ферми-газа, однако непригодно для свободных электронов в металлах. Причина состоит в том, что энергия взаимодействия электронов с решеткой зависит от объема, и ее следует учитывать при выводе уравнения состояния. Влияние решетки весьма мало чувствительно к температуре, поэтому при рассмотрении теплоемкости им можно было пренебречь, но его следует учитывать всегда, если речь идет об уравнении состояния. Это можно сделать (по крайней мере формально), приняв во внимание, что потенциальная энергия электрона в твердом теле отлична от нуля, как неявно предполагалось до сих пор. Потенциальная энергия является в действительности периодической функцией положения электрона в металле. В первом приближении можно рассматривать периодический потенциал кристалла как размазанный по всему кристаллу до некоторого среднего значения; роль потенциала в этом приближении сводится к тому, что покоящемуся электрону приписывается некоторая энергия $-u_0$. При этом за нулевое значение

энергии принимается значение энергии электрона, находящегося в покое вне металла; в этой шкале электрон всегда имеет отрицательную энергию. Энергии, входящие в уравнения, полученные с использованием статистики Ферми — Дирака, при этом вообще не изменяются, так как все они являются кинетическими энергиями, отсчитанными от основного состояния системы (ему приписывается нулевая кинетическая энергия), и потому всегда положительны.

Чтобы включить величину $-u_0$ в теорию, следует лишь добавить $-u_0$ к свободной энергии в (4.32); тогда получим

$$A_m = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 - \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] - N u_0 (V). \quad (6.9)$$

Давление и модуль объемного сжатия можно получить, учитывая вклады в (6.4) и (6.8), возникающие из-за u_0 :

$$P_m = \frac{2N\mu_0}{5V} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] + N \frac{du_0}{dV}, \quad (6.10)$$

$$\frac{1}{\kappa_m} = \frac{2N\mu_0}{3V} \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] - NV \frac{d^2 u_0}{dV^2}. \quad (6.11)$$

Индекс m у свободной энергии, давления и коэффициента сжимаемости в последних трех выражениях напоминает о том, что здесь мы имеем дело уже не с идеальным ферми-газом, а с моделью металла. Разумеется, в этих уравнениях учитываются лишь электронные вклады и полностью пренебрегается вкладами от взаимодействия между ионами, а также вкладами от колебаний кристалла.

Уравнения (6.10) и (6.11) показывают, что как давление, так и модуль объемного сжатия уменьшаются при учете электрон-ионного взаимодействия. Это взаимодействие помогает скреплять кристалл, тогда как давление ферми-газа стремится разрушить его.

Представляет интерес функциональная зависимость энергии u_0 от объема. На основе квантовомеханического анализа Фрелих [25] показал, что для хорошего металла зависимость приближенно дается формулой

$$-u_0 = -\frac{3}{r_s} + \frac{r_0^2}{r_s^3}, \quad (6.12)$$

где r_0 — постоянная, r_s — радиус Вигнера — Зейтца, связанный с объемом соотношением

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{V}{N}; \quad (6.13)$$

энергия в (6.12) выражена в ридбергах. В формулировку Фрелиха включается электрон-ионное взаимодействие, но по-прежнему не учитывается взаимодействие между электронами.

§ 7. ТЕОРИЯ ТОМАСА — ФЕРМИ ДЛЯ ПОЛЯ ТОЧЕЧНОГО ЗАРЯДА

В теории свободных электронов предполагается, что потенциальная энергия и плотность электронов являются постоянными. Разумеется, это не имеет места в металлах, и желательно найти какой-либо упрощенный метод оценки пространственной зависимости упомянутых величин. Для построения такого метода начнем с функции распределения электронов по импульсам (3.30). Мы пренебрежем всеми тепловыми эффектами, положив $T = 0$. Поскольку функция Ферми равна 1 при p , меньшем p_F (p_F — импульс при значении энергии $\varepsilon = \mu$), и равна 0 при p , большем p_F , выражение (3.30) принимает вид

$$N(p) = \begin{cases} \frac{8\pi V p^2}{h^3}, & p < p_F, \\ 0, & p > p_F. \end{cases} \quad (7.1)$$

Если проинтегрировать (7.1) по всем p , то получим полное число электронов

$$N = \int_0^{p_F} N(p) dp = \int_0^{p_F} \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp, \quad (7.2)$$

так что плотность электронов $n = N/V$ можно представить в виде

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3. \quad (7.3)$$

Основное предположение теории Томаса — Ферми состоит в том, что формула (7.3) остается справедливой, даже если плотность электронов зависит от координат. Приняв это предположение, запишем

$$n(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} [p_F(\mathbf{r})]^3, \quad (7.4)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона. Изменения плотности электронов возникают из-за действия на электроны пространственно-неоднородного потенциала. Связь между потенциалом и плотностью электронов дается, согласно электростатике, уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \Phi = 4\pi en, \quad (7.5)$$

где Φ — потенциал электростатического поля, $-e\Phi$ — потенциальная энергия электрона в этом поле, $-en$ — плотность заряда и $-e$ — заряд электрона. Поскольку различные части нашей системы должны находиться в равновесии друг с другом, химический потенциал (т. е. энергия Ферми μ_0) должен быть постоянным. Тогда на основе закона сохранения энергии имеем

$$\mu_0 = \frac{p_F^2(\mathbf{r})}{2m} - e\Phi(\mathbf{r}), \quad (7.6)$$

где μ_0 не зависит от координат. Находя величину p_F^3 с помощью (7.6) и подставляя ее в (7.4), получаем

$$n(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} [2m(\mu_0 + e\Phi)]^{3/2}. \quad (7.7)$$

Это выражение позволяет записать уравнение Пуассона только через Φ ; таким образом мы приходим к *уравнению Томаса — Ферми*

$$\nabla^2\Phi = \frac{32\pi^2e}{3h^3} [2m(\mu_0 + e\Phi)]^{3/2}. \quad (7.8)$$

Его можно решить, если заданы граничные условия для Φ . Решение уравнения (7.8) можно подставить в (7.7) и получить $n(\mathbf{r})$.

В общем случае при решении необходимо использовать численные методы, однако желательно рассмотреть случай, допускающий аналитическое решение. Ограничимся системами, в которых $e\Phi \ll \mu_0$; это не особенно сужает круг задач, так как μ_0 обычно велико. Запишем выражение (7.7) в виде

$$n(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} (2m\mu_0)^{3/2} \left(1 + \frac{e\Phi}{\mu_0}\right)^{3/2} \quad (7.9)$$

и будем считать отношение $e\Phi/\mu_0$ малой величиной. Тогда в хорошем приближении

$$\left(1 + \frac{e\Phi}{\mu_0}\right)^{3/2} = 1 + \frac{3e\Phi}{2\mu_0}, \quad (7.10)$$

так что

$$n(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} (2m\mu_0)^{3/2} \left[1 + \frac{3e\Phi}{2\mu_0}\right]. \quad (7.11)$$

Используя (3.8) и (3.9), можно упростить последнее выражение и записать

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{e\Phi}{\mu_0}\right), \quad (7.12)$$

где n_0 — число электронов, которое находилось бы в единице объема, если бы $\Phi = 0$. Подставляя (7.12) в (7.5), получаем *линеаризованное уравнение Томаса — Ферми*

$$\nabla^2\Phi = 4\pi n_0 e \left(1 + \frac{3}{2} \frac{e\Phi}{\mu_0}\right). \quad (7.13)$$

Развитая выше теория Томаса — Ферми применима лишь в областях, где отсутствует положительный заряд. Правая часть уравнения Пуассона должна содержать произведение (-4π) на плотность *полного заряда*, так что в областях, где существует положительный заряд, плотность его следует добавить в уравнение. Применяя теорию свободных электронов к металлам, считаем, что положительные ионы непрерывно размазаны по кри-

сталлу и, следовательно, плотности положительных и отрицательных зарядов равны друг другу. Тогда уравнение Пуассона сводится к уравнению Лапласа

$$\nabla^2\Phi = 0.$$

Что произойдет, если в эту систему ввести избыточный точечный заряд? Это можно сделать, например, заменяя один из атомов металла атомом с другой валентностью, или просто удаляя атом из металла и образуя вакансию. В первом случае избыточный заряд равен разности между валентностями основного и примесного атомов. Во втором случае удаление положительного иона равносильно введению равного по абсолютной величине отрицательного заряда. Например, внедрение атома кадмия (Cd^{++}) в серебро (Ag^+) эквивалентно введению единичного положительного заряда; вакансия в серебре означает наличие единичного отрицательного заряда.

Введение таких точечных зарядов вызывает перераспределение заряда в электронном газе, так как электроны отталкиваются от избыточного точечного заряда или притягиваются к нему в зависимости от знака этого заряда. Выражение (7.11) связывает плотность перераспределенных электронов с потенциалом Φ , возникающим из-за введенного избыточного заряда. Плотность положительного заряда равна en_0 всюду, кроме избыточного заряда (n_0 — первоначальная плотность электронов). Поэтому плотность полного заряда равна

$$en_0 - en_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{e\Phi}{\mu_0}\right) = -\frac{3}{2} n_0 \frac{e^2\Phi}{\mu_0}.$$

Умножая последнее выражение на (-4π) и подставляя в уравнение Пуассона

$$\nabla^2\Phi = -4\pi \times (\text{плотность заряда}),$$

получаем линейризованное уравнение Томаса — Ферми для потенциала вокруг избыточного точечного заряда:

$$\nabla^2\Phi = \frac{6\pi e^2 n_0 \Phi}{\mu_0}. \quad (7.14)$$

Чтобы решить это уравнение для Φ , представим прежде всего левую часть в сферических координатах с центром в избыточном заряде. Система обладает сферической симметрией относительно начала координат, так что Φ зависит только от расстояния r до заряда, а не от угловых координат. Следовательно,

$$\nabla^2\Phi = \frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} \quad (7.15)$$

и (7.14) принимает вид

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} = \frac{\Phi}{\lambda^2}, \quad (7.16)$$

где величина λ определена выражением

$$\lambda^2 = \frac{\mu_0}{\epsilon \pi e^2 n_0}. \quad (7.17)$$

Дифференциальное уравнение (7.16) должно удовлетворять двум граничным условиям: на очень малых расстояниях потенциал Φ должен стремиться к чисто кулоновскому значению потенциала избыточного заряда q , так как влияние электронного газа в этой области должно быть пренебрежимо мало; на очень больших расстояниях потенциал Φ должен стремиться к 0, так как влияние избыточного заряда перестает сказываться. Сказанное можно записать в виде

$$\lim_{r \rightarrow 0} \Phi(r) = \frac{q}{r}, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \Phi(r) = 0. \quad (7.18)$$

Определим теперь функцию f :

$$f(r) = r\Phi(r); \quad (7.19)$$

тогда для f имеет место дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d^2f}{dr^2}, \quad (7.20)$$

или, приравнявая правые части (7.20) и (7.16) и используя (7.19), находим

$$\frac{d^2f}{dr^2} - \lambda^{-2}f = 0. \quad (7.21)$$

Уравнение (7.21) — это линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами; соответствующее характеристическое уравнение имеет вид $m^2 - \lambda^{-2} = 0$. Корни характеристического уравнения равны $\pm\lambda^{-1}$, и потому общее решение уравнения (7.21) можно записать так:

$$f = C_1 e^{r/\lambda} + C_2 e^{-r/\lambda},$$

или, объединяя это выражение с (7.19), имеем

$$\Phi(r) = \frac{C_1}{r} e^{r/\lambda} + \frac{C_2}{r} e^{-r/\lambda}. \quad (7.22)$$

Нетрудно видеть, что, согласно второму граничному условию (7.18), коэффициент C_1 должен быть равен нулю, тогда как, согласно первому условию, коэффициент $C_2 = q$. Следовательно, решение (7.22) принимает вид

$$\Phi(r) = \frac{q}{r} e^{-r/\lambda}. \quad (7.23)$$

Таким образом, потенциал поля, окружающего избыточный заряд в газе свободных электронов, имеет вид модифицированного

кулоновского потенциала, экспоненциально убывающего с расстоянием. Физически это означает, что свободные электроны экранируют взаимодействия между электроном и точечным зарядом, скапливаясь вокруг него, если заряд q положительный, и удаляясь от него, если заряд q отрицательный.

Распределение электронов вокруг точечного заряда можно найти, подставляя (7.23) в (7.12):

$$n(r) = n_0 \left(1 + \frac{3e q}{2\mu_0 r} e^{-r/\lambda} \right). \quad (7.24)$$

На расстояниях, значительно превышающих λ , влияние избыточного заряда мало; λ является мерой эффективности экранировки избыточного заряда свободными электронами и носит название радиуса экранировки. Эту величину можно найти по формуле (7.17), зная энергию Ферми и плотность электронов; оказывается, что λ порядка 1 Å.

Ясно, что теория Томаса — Ферми дает лишь грубое приближение к действительному распределению потенциала и плотности электронов вокруг примесей и дефектов в реальных металлах. Однако эта теория оказывается полезной как в теории сплавов, так и в теории дефектов; с ее помощью получают качественные и полуколичественные результаты. Физическое значение и важность вышеприведенного рассмотрения выходят далеко за рамки данного круга вопросов. Пока нам удалось (по крайней мере частично) оправдать теорию свободных электронов в металлах. Так как радиус экранировки мал, то взаимодействием между любыми двумя зарядами можно пренебречь, если только эти заряды не находятся чрезвычайно близко друг к другу. Таким образом, используемое приближение, сводящееся к пренебрежению всеми межэлектронными взаимодействиями в металле, не столь плохо, как это могло бы показаться. Разумеется, в действительности имеет место более сложная ситуация, чем та, которую мы обсуждаем здесь, однако и более точное рассмотрение в целом подтверждает полученные выше выводы.

§ 8. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ И ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В начале настоящей главы приводились аргументы в пользу того, что теория свободных электронов является достаточно хорошим приближением для описания системы электронов по крайней мере в некоторых твердых телах. Используя материал предшествующих параграфов, мы можем рассмотреть данный вопрос несколько более подробно, основываясь на результатах зонной теории кристаллов; будет показано, что эта теория

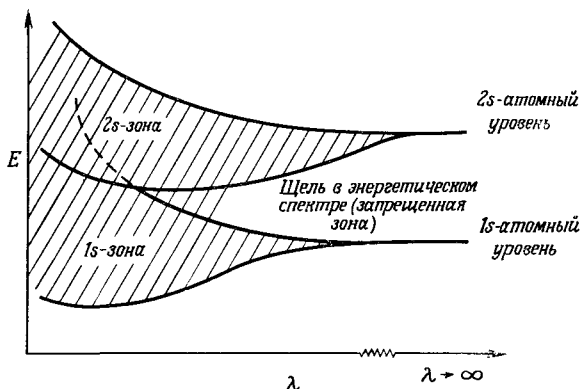
хорошо подтверждает применимость теории Ферми — Дирака к большому числу твердых тел.

Анализ движения электрона в периодическом потенциале с точки зрения квантовой теории показывает, что энергия электрона в кристалле может принимать любое из бесконечного числа значений. Эти уровни энергии определяются химическим составом и структурой кристалла, и несмотря на то, что число этих уровней бесконечно велико, не все из них могут быть заняты электроном. Вообще говоря, электроны могут находиться в некоторых зонах энергии, состоящих из квазинепрерывных энергетических состояний; имеются, однако, и другие интервалы энергий, которые недоступны электрону. В общем случае энергетический спектр электрона в кристалле состоит из набора разрешенных зон, разделенных *запрещенными зонами*, или *энергетическими щелями*. Ширина щелей между разрешенными зонами может быть различной у разных веществ; в частности, щели вообще могут исчезнуть, что приведет к перекрытию соседних зон.

Чтобы получить некоторое представление о происхождении зон, рассмотрим большое число N тождественных атомов, находящихся достаточно далеко друг от друга, но сохраняющих относительное расположение, характерное для кристалла. Каждый атом в этой «растянутой решетке» является независимым, так что все электроны будут пребывать в состояниях, соответствующих свободным атомам, и их энергии отвечают резким линиям в спектрах этих атомов. Начнем теперь сжимать решетку. По мере сближения атомов они начинают взаимодействовать друг с другом, так что электрон, принадлежащий данному атому, испытывает действие потенциала не только со стороны «своего» атома, но и со стороны других атомов. Это действие приводит к тому, что первоначальные резко определенные атомные уровни размываются в зону, как это показано на фиг. 3.2. Следует сделать несколько важных замечаний, которые естественно вытекают из такого описания. Во-первых, число зон бесконечно, так как каждый атомный уровень порождает зону. Во-вторых, поскольку на каждом атомном уровне может находиться два электрона и каждый атом «поставляет» по одному уровню в каждую зону, полное число электронов, которое может содержаться в зоне, в точности равно удвоенному числу атомов кристалла. В конце концов ясно, что ширина щели между зонами, ширина самой зоны и наличие или отсутствие перекрытия зон зависят от характера взаимодействия между электронами и атомами кристалла.

Наиболее очевидный успех зонной модели состоит в том, что она объясняет существование проводников, полупроводников и диэлектриков. Рассмотрим одновалентный металлический кри-

сталл. У каждого свободного атома этого кристалла имеется обычно по одному электрону на внешней орбите (уровне энергии). Энергетическая зона, соответствующая этому уровню, может содержать два электрона в расчете на атом, так что она заполнена лишь наполовину. Поместим теперь кристалл в электрическое поле. Чтобы электроны пришили в движение под действием поля и внесли тем самым вклад в электрический ток, они должны поглотить некоторое количество энергии от поля. Электроны, покоящиеся вблизи дна зоны, не могут этого сделать по следующей причине. Поглотив энергию, они должны были бы



Фиг. 3.2. Образование зон из атомных уровней.

λ — параметр решетки.

перейти на несколько более высокий уровень энергии, на котором уже находятся два электрона и, согласно принципу Паули, не может находиться больше (речь идет о занятой части зоны); следовательно, рассмотренный электрон вынужден остаться на месте. С другой стороны, электроны, находящиеся вблизи потолка занятой части зоны, могут вносить вклад в электропроводность. Они поглощают энергию электрического поля и переходят на незанятые уровни в верхней части зоны; более того, когда электрон попадает на любой пустой уровень, он оставляет свой бывший уровень пустым. Возникшая вакансия называется *дыркой*, причем дырки также могут вносить вклад в проводимость, так как соседние электроны могут переходить на освобожденный уровень под действием приложенного поля. Описанная выше ситуация характерна для металлов. Высокая подвижность свободных электронов в металле обязана тому, что они находятся в частично заполненных зонах; такие зоны называются *зонами проводимости*.

Если свободные атомы, из которых состоит кристалл, содержат два электрона на внешнем энергетическом уровне, то соответствующая зона также содержит два электрона в расчете на атом и заполнена полностью¹⁾. Предположим, что перекрытие между зонами отсутствует, поэтому выше полностью заполненной зоны располагается полностью пустая зона, причем обе зоны разделены щелью (областью запрещенных значений энергии). Такая заполненная зона называется *валентной зоной*. Из приведенного рассуждения ясно, что если ширина запрещенной зоны превышает энергию, которую электрон может получить от электрического поля, то кристалл будет диэлектриком. Разумеется, если две зоны перекрываются, имеется набор $4N$ близко соприкасающихся состояний, содержащих только $2N$ электронов; такой кристалл будет *металлом*.

Все сказанное выше относилось к нулю температуры. Если температура диэлектрика повышается, то имеется конечная вероятность возникновения такой тепловой флуктуации, которая сообщит электрону, находящемуся вблизи потолка заполненной зоны, достаточную энергию для того, чтобы перебросить его в верхнюю (пустую) зону. Если это происходит, по кристаллу может идти ток, так как у электрона появляются доступные пустые состояния. Чем больше величина энергетической щели, тем больше энергия, необходимая для переброса, и тем менее вероятна соответствующая тепловая флуктуация. Если щель велика по сравнению с тепловой энергией kT , лишь очень немногие электроны могут быть возбуждены и переброшены в зону проводимости; такой кристалл называется *диэлектриком*. Если щель не столь велика по сравнению с kT , то заметное число электронов оказывается в зоне проводимости; такой кристалл является *полупроводником*. Схематическое расположение зон в диэлектриках, металлах и полупроводниках изображено на фиг. 3.3.

Один из наиболее важных результатов зонной теории состоит в том, что во многих случаях для энергии электрона, находящегося вблизи дна зоны, справедлива приближенная формула

$$\epsilon = E_B + \gamma k^2, \quad (8.1)$$

где E_B — энергия электрона на дне зоны, k — волновой вектор, γ — постоянная, зависящая от взаимодействия электрона со всем кристаллом. Если определить величину m^* выражением

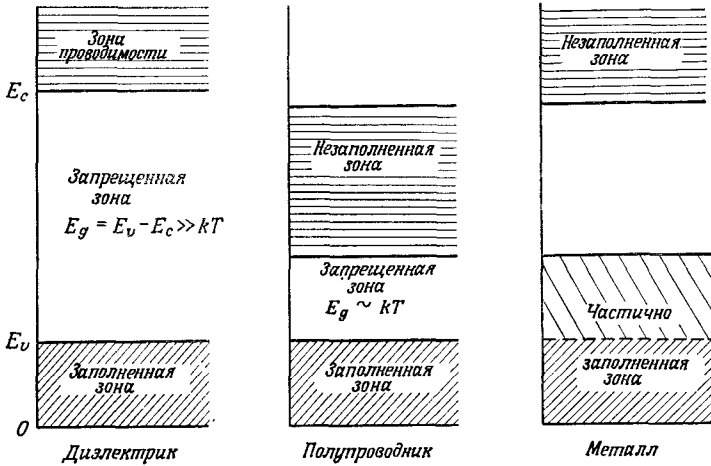
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma}, \quad (8.2)$$

то можно записать (8.1) в виде

$$\epsilon = E_B + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (8.3)$$

¹⁾ Имеется в виду одномерный случай. — *Прим. ред.*

Сравнивая между собой (8.1) и (3.19), можно видеть, что, если выражение (8.1) для электрона в кристалле верно, электрон можно рассматривать как свободную частицу с эффективной массой m^* , движущуюся в поле постоянного потенциала E_B . Таким образом, влияние поля кристалла сводится к изменению инертных свойств электрона. Очевидно, если ввести шкалу энергий, в которой $E_B = 0$, и использовать всюду вместо действительной массы электрона его эффективную массу, то развитую в предыдущих параграфах теорию свободных электронов можно



Фиг. 3.3. Энергетические зоны в диэлектриках, металлах и полупроводниках.

полностью использовать (в ней также предполагается квадратичная зависимость энергии от волнового вектора).

Для электронов, находящихся вблизи потолка зоны, энергия является квадратичной функцией волнового вектора, однако в этом случае волновой вектор отсчитывается не от нуля, а от потолка зоны. Именно

$$\epsilon = E_T - \frac{\hbar^2}{2m^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_T)^2, \quad (8.4)$$

где E_T — энергия электрона, \mathbf{k}_T — волновой вектор электрона, находящегося вблизи потолка зоны. Выражение (8.4) можно переписать в виде

$$(E_T - \epsilon) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (\mathbf{k}')^2, \quad (8.5)$$

где $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{k}_T$. Отсюда ясно, что электрон вновь можно рассматривать как свободную частицу с волновым вектором \mathbf{k}' и энергией $(E_T - \epsilon)$.

При изучении статистической механики электронов в полупроводниках удобно рассматривать «дырки», которые остаются после перехода возбужденного электрона в зону проводимости, как «частицы». Нетрудно показать, что дырки ведут себя как положительные носители заряда: в заполненной зоне не может идти ток, т. е. сумма скоростей всех электронов обращается в нуль,

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i = 0, \quad (8.6)$$

где \mathbf{v}_i — скорость i -го электрона, N — число электронов в зоне. Выделим отдельный k -й электрон и перепишем (8.6) в виде

$$-\mathbf{v}_k = \sum_{i \neq k}^N \mathbf{v}_i, \quad (8.7)$$

где суммирование идет по всем индексам i , кроме $i = k$. Правая часть (8.7) представляет собой сумму скоростей всех зонных электронов, кроме одного, т. е. при наличии в зоне одной дырки. Отсюда видно, что дырка действительно проявляет свойство положительного носителя заряда.

§ 9. ПРИМЕСНЫЕ УРОВНИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Электронные свойства полупроводников в сильной степени определяются наличием примесей, так что для понимания статистики полупроводников требуется знать, как зависит распределение уровней энергии от этих примесей.

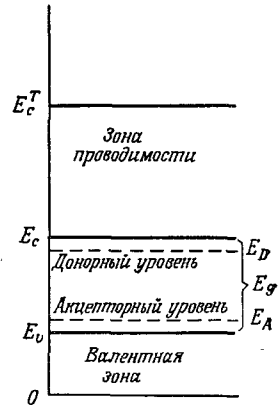
Заменим один из четырех валентных атомов полупроводникового кристалла (например, германия) пятивалентным атомом (например, фосфором). Четыре из пяти валентных электронов примут участие в ковалентной тетраэдрической связи (полупроводник имеет решетку со структурой алмаза), однако пятый электрон не является необходимым для установления ковалентной связи и при абсолютном нуле температуры остается вблизи примесного иона, удерживаемый притяжением его положительного заряда. В первом приближении система электрон — примесный ион ведет себя подобно атому водорода, и энергию связи электрона с примесным ионом можно вычислить с помощью квантовой теории аналогично тому, как вычислялась энергия ионизации водорода. Вся система находится внутри кристалла, и это можно учесть, вспомнив, что в диэлектрике сила притяжения между двумя разноименными зарядами величины e равна $e^2/\chi r^2$, а не e^2/r^2 (χ — диэлектрическая проницаемость). Решая задачу об атоме водорода с учетом потенциала $e^2/\chi r$, для энергии ионизации (в эВ) получаем

$$E_I = \frac{13,6}{\chi^2}. \quad (9.1)$$

Используя типичные значения χ для полупроводников (11,9 для кремния, 16,1 для германия), находим энергию ионизации порядка от 0,05 до 0,10 эВ. При ионизации примесных атомов пятый электрон должен перейти в зону проводимости; это означает, что уровень энергии электрона, связанного с примесным атомом, располагается примерно на 0,05—0,10 эВ ниже дна зоны проводимости.

Важно отметить, что энергия ионизации находится в диапазоне тепловых энергий при комнатной температуре. Следовательно, тепловое возбуждение достаточно для ионизации значительной части примесных атомов; при этом возбужденные электроны переходят в зону проводимости и могут давать вклад в электропроводность. Пятивалентные примесные атомы рассмотренного типа называются *донорами*, так как они поставляют электроны в зону проводимости. Соответствующий кристалл называется *полупроводником с примесной проводимостью n-типа*: последняя обеспечивается в нем отрицательными электронами, а не положительными дырками, и не является собственным свойством чистого кристалла.

Трехвалентные примесные атомы также приводят к возникновению примесных уровней энергии в кристалле. В этом случае примесному атому необходим дополнительный электрон, чтобы обеспечить тетраэдрическую связь, и он заимствуется из валентной зоны. В таком случае примесный уровень расположен на 0,05—0,10 эВ выше максимальной энергии валентной зоны. При ионизации примесных атомов возникает дырка в валентной зоне, которая ведет себя как положительный заряд и дает вклад в электропроводность. В результате мы получаем *полупроводник с примесной проводимостью p-типа*. Схематическое расположение зон и примесных уровней в обоих случаях см. на фиг. 3.4.



Фиг. 3.4. Двухзонная модель для примесного полупроводника.

§ 10. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В СОБСТВЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Основные черты статистики электронов в чистых полупроводниках можно понять на основе простой двухзонной модели, изображенной на фиг. 3.5. При абсолютном нуле температуры все состояния в нижней зоне I (валентной зоне) заполнены

электронами, тогда как верхняя зона II (зона проводимости) совершенно пустая. За начало отсчета энергии примем энергию электрона на дне валентной зоны, E_v — энергия на потолке валентной зоны, а E_c и E_c^T — энергии на дне и на потолке зоны проводимости соответственно. При отличных от нуля температурах часть электронов возбуждается в зону проводимости, при этом в валентной зоне остается равное число дырок. Будем считать, что все энергии E_v , E_c , E_c^T и $(E_c^T - E_c)$ значительно превосходят kT . Примем также, что ширина запрещенной зоны $E_g = E_c - E_v$ достаточно велика, так

что в зоне проводимости находится лишь малая часть имеющихся электронов.

Цель нашего анализа — найти функции распределения (по энергиям) электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне и указать положение уровня Ферми на шкале энергий. Согласно методу, использованному ранее в статистике частиц (гл. 1), для обеих зон имеют место формулы, полностью аналогичные (3.1), а именно:

$$N_v(\epsilon) = \frac{\omega_v(\epsilon)}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1}, \quad (10.1)$$

$$N_c(\epsilon) = \frac{\omega_c(\epsilon)}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1}, \quad (10.2)$$

Фиг. 3.5. Двухзонная модель для собственного полупроводника.

где $N_v(\epsilon)$ и $N_c(\epsilon)$ — соответственно функции распределения (по энергиям) электронов в валентной зоне и в зоне проводимости, а $\omega_v(\epsilon)$ и $\omega_c(\epsilon)$ — отвечающие им функции плотности состояний (по энергиям). Как было указано в § 8 настоящей главы, электроны вблизи дна зоны проводимости можно рассматривать как свободные частицы с кинетическими энергиями $\epsilon - E_c$, а электроны вблизи потолка валентной зоны — как свободные частицы с кинетическими энергиями $E_v - \epsilon$. Поскольку, согласно предположению, в зоне проводимости имеется очень мало электронов, нас интересуют только состояния вблизи потолка и дна обеих зон. В этих областях энергий функции плотности состояний даются формулами, аналогичными (3.2), лишь ϵ заменяется в формуле для $\omega_c(\epsilon)$ на $(\epsilon - E_c)$, а в формуле для $\omega_v(\epsilon)$ на $(E_v - \epsilon)$. Таким образом, имеем

$$\omega_c(\epsilon) = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m_c^{3/2} V \sqrt{\epsilon - E_c}, \quad (10.3)$$

$$\omega_v(\varepsilon) = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m_v^{3/2} V \sqrt{E_v - \varepsilon}. \quad (10.4)$$

Так как эффективные массы электрона в обеих зонах могут быть различными, они в уравнениях (10.3) и (10.4) отмечены индексами s и v .

Функцию распределения дырок в валентной зоне можно получить, если вспомнить, что функция Ферми дает вероятность заполнения данного состояния электроном. Вероятность f_h того, что состояние пустое, равна, следовательно, $1 - f$:

$$f_h = 1 - f = 1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu - \varepsilon)/kT} + 1}. \quad (10.5)$$

Умножая f_h на плотность состояний $\omega_v(\varepsilon)$, получаем функцию распределения дырок по энергиям

$$N_h(\varepsilon) = \frac{\omega_v(\varepsilon)}{e^{(\mu - \varepsilon)/kT} + 1}. \quad (10.6)$$

Так как $N_c(\varepsilon)$ и $N_h(\varepsilon)$ малы, знаменатели в (10.2) и (10.6) должны значительно превосходить 1, поэтому функции распределения принимают больцмановский вид

$$N_c(\varepsilon) = \omega_c e^{(\mu - \varepsilon)/kT}, \quad (10.7)$$

$$N_h(\varepsilon) = \omega_v e^{(\varepsilon - \mu)/kT}. \quad (10.8)$$

Эти приближения будут справедливы, если уровень Ферми находится в запрещенной зоне, так как экспоненты в (10.2) и (10.6) могут превосходить 1 при всех разрешенных энергиях, лишь если $E_v < \mu < E_c$.

Действительное положение уровня Ферми находится из требования, чтобы полное число электронов в зоне проводимости было равно полному числу дырок в валентной зоне. Полное число n электронов проводимости на единицу объема кристалла можно получить, интегрируя $N_c(\varepsilon)$ по области энергий от E_c до E_c^T и деля на объем:

$$n = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m_c^{3/2} \int_{E_c}^{E_c^T} \sqrt{\varepsilon - E_c} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} d\varepsilon. \quad (10.9)$$

Делая замену переменных $x = (\varepsilon - E_c)/kT$, получаем

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_c kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/kT} \int_0^{(E_c^T - E_c)/kT} \sqrt{x} e^{-x} dx. \quad (10.10)$$

Отношение ширины зоны проводимости к kT велико, так что практически без потери точности можно заменить верхний пре-

дел бесконечностью. Тогда значение интеграла равно $\sqrt{\pi}/2$ и (10.10) принимает вид

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_c k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/kT}. \quad (10.11)$$

Можно провести совершенно аналогичное вычисление для числа дырок на единицу объема кристалла, в результате будем иметь

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_v k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{(E_v - \mu)/kT}. \quad (10.12)$$

Приравнявая n и p , нетрудно получить выражение для уровня Ферми μ :

$$\mu = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_v}{m_c}. \quad (10.13)$$

Если эффективные массы равны, уровень Ферми лежит точно посередине запрещенной зоны. Обычно m_v и m_c действительно мало отличаются друг от друга, так что, как правило, μ располагается вблизи середины энергетической щели.

Концентрацию n электронов проводимости и валентных дырок p можно выразить через величину энергетической щели $E_g = E_c - E_v$. Умножая (10.11) на (10.12) и исключая из уравнений уровень Ферми, имеем

$$np = 4 \left(\frac{2\pi k T}{h^2} \right)^3 (m_c m_v)^{3/2} e^{-E_g/kT}; \quad (10.14)$$

учитывая, что $n = p$ и извлекая квадратный корень из обеих частей (10.14), окончательно находим

$$n = p = 2 \left(\frac{2\pi k T}{h^2} \right)^{3/2} (m_c m_v)^{3/4} e^{-E_g/2kT}. \quad (10.15)$$

Таким образом, концентрации электронов и дырок зависят только от ширины запрещенной зоны, а не от значения уровня Ферми. Этот результат понятен с интуитивной точки зрения, поскольку процесс перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости зависит от теплового возбуждения, при котором отдельные электроны должны получить энергию, не меньшую E_g .

Заметим, что концентрация носителей заряда в полупроводнике является возрастающей функцией температуры. Поскольку электропроводность пропорциональна числу носителей заряда, она также будет возрастать с температурой (характер возрастания определяется больцмановским множителем, содержащим E_g). Разумеется, возрастание амплитуды тепловых колебаний при повышении температуры стремится понизить электропроводность, однако этот эффект проявляется слабее, чем рост концентрации носителей. В металлах концентрация носителей по существу не зависит от температуры, так что на температурную

зависимость электропроводности влияют прежде всего процессы электрон-фононного рассеяния, поэтому для металлов она обнаруживает почти степенное убывание с температурой.

§ 11. СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В ПРИМЕСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В полупроводниках с собственной проводимостью уровни энергии в каждой зоне образуют квазинепрерывную последовательность, и на каждом из уровней может находиться по два электрона с противоположными спинами. Поэтому к ним можно непосредственно применять статистику Ферми. Однако для полупроводников, содержащих донорную или акцепторную примеси, требуются небольшие изменения. Чтобы увидеть, в чем они заключаются, необходимо вернуться к процедуре статистического подсчета, которая использовалась при выводе распределения по энергии.

Рассмотрим полупроводник, содержащий донорную и акцепторную примеси; схема уровней энергии изображена на фиг. 3.4. Будем рассматривать уровни в валентной зоне и зоне проводимости так же, как рассматривали уровни свободной частицы в § 13 гл. 1. Статистический подсчет числа состояний в зонах приводит к формулам, полностью аналогичным (13.7) из гл. 1. Для валентной зоны имеем

$$\omega_v = \prod_i \frac{\omega_v^i!}{N_v^i! (\omega_v^i - N_v^i)!}, \quad (11.1)$$

где N_v^i — число электронов на ω_v^i уровнях, энергия которых близка ϵ_i . Для зоны проводимости имеем

$$\omega_c = \prod_j \frac{\omega_c^j!}{N_c^j! (\omega_c^j - N_c^j)!}, \quad (11.2)$$

где N_c^j — число электронов на ω_c^j уровнях, энергия которых близка ϵ_j .

Подсчитаем число способов, которыми можно распределить данное число электронов между акцепторными уровнями. Когда электрон переходит из валентной зоны на акцепторный уровень, акцепторная примесь становится отрицательно заряженной. Любая попытка поместить еще один электрон на тот же уровень требует затраты очень большой энергии ввиду наличия электростатического отталкивания. Это означает, что на каждом уровне может находиться только один электрон. Если N_A — число акцепторных примесных атомов, а N_A^- — число электронов на соответствующих уровнях, то, непосредственно применяя метод

подсчета Ферми — Дирака для числа способов размещения N_A^- электронов по N_A уровням, получаем выражение

$$\frac{N_A!}{N_A^-! (N_A - N_A^-)!} \quad (11.3)$$

Из-за наличия спина у электрона этот результат, однако, не вполне точен. Нейтральный трехвалентный примесной акцептор имеет неспаренный электрон, который может находиться в двух возможных спиновых состояниях. Если спин неспаренного электрона в нейтральном атоме акцептора изменяет свое направление на противоположное, возникает новое состояние. Поскольку число нейтральных акцепторов в точности равно числу пустых акцепторных уровней $(N_A - N_A^-)$, число указанных состояний равно $2^{(N_A - N_A^-)}$. Поэтому точный подсчет для акцепторов должен включать этот множитель в выражение (11.3). Таким образом, для акцепторов число способов размещения N_A^- электронов по N_A акцепторным уровням равно

$$\omega_A = \frac{2^{(N_A - N_A^-)} N_A!}{N_A^-! (N_A - N_A^-)!} \quad (11.4)$$

Аналогичные рассуждения справедливы и для донорных уровней. Когда донорная примесь отдает электрон в зону проводимости, она становится ионизованной, причем энергия дальнейшей ионизации очень велика. Нейтральный пятивалентный донор имеет неспаренный электрон, который также может находиться в двух спиновых состояниях. Число нейтральных доноров в точности равно числу электронов на донорных уровнях. При каждом перевороте спина электрона возникает новое состояние, и полное число таких перестановок равно $2^{N_D^0}$, где N_D^0 — число электронов на донорных уровнях. Следовательно, для доноров число способов размещения N_D^0 электронов на N_D уровнях есть

$$\omega_D = \frac{2^{N_D^0} N_D!}{N_D^0! (N_D - N_D^0)!} \quad (11.5)$$

Полный статистический подсчет определяется произведением отдельных статистических (независимых) множителей, поэтому число способов размещения электронов по разрешенным состояниям так, чтобы N_v^i электронов находились на i валентных уровнях, N_c^j — на j уровнях проводимости, N_A^- — на акцепторных уровнях и N_D^0 — на донорных уровнях, равно

$$\omega = \omega_v \omega_c \omega_A \omega_D \quad (11.6)$$

Далее распределение по энергиям можно найти обычным образом, максимизируя $\ln \omega$ при дополнительных условиях постоянства полного числа электронов и полной энергии. Максимизировать следует по отношению к величинам N_v^i , N_c^i , N_A^- и N_D^0 , поэтому приходится решать следующую вариационную задачу:

$$\delta \ln \omega = \sum_i \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v^i} \delta N_v^i + \sum_j \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_c^j} \delta N_c^j + \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_A^-} \delta N_A^- + \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_D^0} \delta N_D^0 = 0, \quad (11.7)$$

$$\delta N = \sum_i \delta N_v^i + \sum_j \delta N_c^j + \delta N_A^- + \delta N_D^0 = 0, \quad (11.8)$$

$$\delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta N_v^i + \sum_j \varepsilon_j \delta N_c^j + E_A \delta N_A^- + E_D \delta N_D^0 = 0, \quad (11.9)$$

где E_A и E_D — энергии акцепторного и донорного уровней соответственно. Умножая (11.8) и (11.9) на множители Лагранжа $-a$ и $-b$ соответственно, складывая результаты с (11.7) и приравнивая коэффициенты при независимых вариациях нулю, получаем

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v^i} = a + b\varepsilon_i, \quad (11.10)$$

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial N_c^j} = a + b\varepsilon_j, \quad (11.11)$$

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial N_A^-} = a + bE_A, \quad (11.12)$$

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial N_D^0} = a + bE_D. \quad (11.13)$$

Первая пара уравнений приводит непосредственно к статистике Ферми — Дирака для зон. Выполняя дифференцирование во второй паре уравнений и используя приближение Стирлинга, получаем выражения иного вида для распределения электронов по донорным и акцепторным уровням

$$N_D^0 = \frac{N_D}{(1/2) e^{a+bE_D} + 1}, \quad (11.14)$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{2e^{a+bE_A} + 1}. \quad (11.15)$$

Множители Лагранжа имеют ту же связь с термодинамикой, как и ранее, так что последнюю пару уравнений можно записать в виде

$$N_D^0 = \frac{N_D}{(1/2) e^{(E_D - \mu)/kT} + 1}, \quad (11.16)$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{2e^{(E_A - \mu)/kT} + 1}. \quad (11.17)$$

Функции Ферми для донорных и акцепторных уровней определяются как N_D^0/N_D и N_A^-/N_A соответственно. Тогда вероятность того, что электрон находится на акцепторном уровне, равна

$$f_A = \frac{1}{2e^{(E_A - \mu)/kT} + 1}, \quad (11.18)$$

а вероятность того, что он находится на донорном уровне есть

$$f_D = \frac{1}{1/2 e^{(E_D - \mu)/kT} + 1}. \quad (11.19)$$

Формула (11.17) дает число ионизованных акцепторов, а (11.18) — вероятность ионизации акцептора. Для получения числа ионизованных доноров N_D^+ запишем:

$$N_D^+ = N_D - N_D^0 = N_D(1 - f_D), \quad (11.20)$$

где $(1 - f_D)$ — вероятность того, что донорный уровень пустой, причем

$$f_D^h \equiv (1 - f_D) = \frac{1}{2e^{(\mu - E_D)/kT} + 1}. \quad (11.21)$$

Число ионизованных доноров равно

$$N_D^+ = \frac{N_D}{2e^{(\mu - E_D)/kT} + 1}. \quad (11.22)$$

Аналогично, вероятность того, что акцепторный уровень является пустым, есть

$$f_A^h \equiv (1 - f_A) = \frac{1}{(1/2) e^{(\mu - E_A)/kT} + 1}, \quad (11.23)$$

следовательно, число пустых акцепторных уровней равно

$$N_A^0 = N_A - N_A^- = \frac{N_A}{(1/2) e^{(\mu - E_A)/kT} + 1}. \quad (11.24)$$

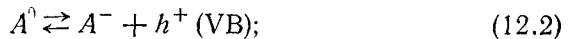
§ 12. ЗАКОНЫ ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС ДЛЯ ПРИМЕСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Всегда при выполнении условия $\mu - \epsilon \gg kT$ функция Ферми сводится к больцмановской форме. В § 10 настоящей главы было показано, что это верно для собственных полупроводников с большой энергетической щелью; кроме того, как отсюда следует, концентрации электронов и дырок в валентной зоне и зоне проводимости малы по сравнению с числом доступных состояний. Уровень Ферми лежит при этом вблизи середины запрещенной зоны. Если добавить в полупроводник малые количества донорной и акцепторной примесей, то число электронов и дырок как в валентной зоне, так и в зоне проводимости может возрасти; однако, если концентрация примесей достаточно мала, концентрации электронов и дырок также будут еще малы по сравнению с концентрацией доступных состояний. Уровень Ферми по-прежнему будет находиться вблизи середины энергетической щели, а выражения для концентраций электронов и дырок будут иметь вид (10.11) и (10.12). Далее, поскольку E_A находится вблизи E_v , а E_D — вблизи E_c , величины $(E_A - \mu)/kT$ и $(\mu - E_D)/kT$ значительно меньше 1. Согласно (11.17) и (11.22), это означает, что большое число примесей ионизовано.

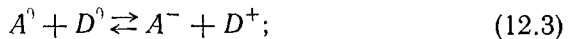
Для полупроводников с примесной проводимостью (см. § 11) удобно описывать переходы электронов между уровнями энергии как химические реакции ионизации. Возможны четыре вида таких реакций: ионизация донора, при которой электрон переходит в зону проводимости (CB)



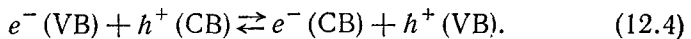
ионизация акцептора, при которой электрон переходит из валентной зоны на акцепторный уровень, оставляя в валентной зоне (VB) дырку



переход электрона с нейтрального донора на нейтральный акцептор



переход электрона из валентной зоны в зону проводимости



В этих реакциях e^- — электрон, или заполненное состояние; h^+ — дырка, или пустое состояние; CB — зона проводимости; VB — валентная зона.

Определим далее четыре равновесные постоянные, соответствующие каждой из четырех реакций:

$$K_D = \frac{nN_D^+}{N_D^0}, \quad (12.5)$$

$$K_A = \frac{pN_A^-}{N_A^0}, \quad (12.6)$$

$$K_{AD} = \frac{N_A^- N_D^+}{N_A^0 N_D^0}, \quad (12.7)$$

$$K_{np} = \frac{np}{\left(\frac{2N}{V} - p\right)\left(\frac{2N}{V} - n\right)}. \quad (12.8)$$

В последнем из этих выражений N — число атомов кристалла, а $2N/V$ — число доступных состояний в каждой зоне (в расчете на единицу объема), так что $(2N/V - p)$ — концентрация электронов в валентной зоне, а $(2N/V - n)$ — число пустых состояний в зоне проводимости. Однако $n \ll 2N/V$ и $p \ll 2N/V$, так что можно пренебречь величинами n и p в знаменателе (12.8); в результате получим

$$K = np, \quad (12.9)$$

где

$$K = \frac{K_{np} 4N^2}{V^2}.$$

Введенные выше коэффициенты K можно записать через энергетические параметры системы, подставляя соответствующие выражения для n , N_D^+ , N_D^0 , p , N_A^- и N_A^0 . В случае полупроводника, который мы рассматриваем (большая запрещенная зона, малое содержание примесей), для концентраций электронов и дырок справедливы выражения (10.11) и (10.12). Используя эти выражения для n и p , а также (11.16), (11.17), (11.22) и (11.24) в формулах (12.5), (12.6), (12.8) и (12.9), находим

$$\frac{nN_D^+}{N_D^0} = \rho_C e^{-E_{CD}/kT}, \quad (12.10)$$

$$\frac{pN_A^-}{N_A^0} = \rho_V e^{-E_{AV}/kT}, \quad (12.11)$$

$$\frac{N_A^- N_D^+}{N_A^0 N_D^0} = \frac{1}{4} e^{E_{DA}/kT}, \quad (12.12)$$

$$np = 4\rho_C \rho_V e^{-E_g/kT}, \quad (12.13)$$

где соответствующие энергии определены так:

$$\begin{aligned} E_{CD} &= E_C - E_D, & E_{AV} &= E_A - E_V, \\ E_{DA} &= E_D - E_A, & E_g &= E_C - E_V, \end{aligned} \quad (12.14)$$

а величины ρ_C и ρ_V имеют вид

$$\rho_C = \left(\frac{2\pi n_C kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \rho_V = \left(\frac{2\pi m_V kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (12.15)^1$$

Формулы (12.10)–(12.13) должны удовлетворяться для рассматриваемого полупроводника. Ценность этих формул заключается в том, что их правые части являются функциями температуры и зависят только от природы кристалла и примесей в нем, но не зависят от концентраций. Чтобы проиллюстрировать применение этих формул, рассмотрим случай, когда энергетическая щель столь велика, что из валентной зоны в зону проводимости переходит пренебрежимо малое число электронов. Тогда число электронов проводимости равно числу ионизованных доноров,

$$N_D^+ = Vn, \quad (12.16)$$

а число дырок равно числу ионизованных акцепторов,

$$N_A^- = Vr. \quad (12.17)$$

Подставляя эти значения в выражения (12.10) и (12.11) и учитывая, что

$$N_D^0 = N_D - N_D^+, \quad N_A^1 = N_A - N_A^-, \quad (12.18)$$

получаем

$$\frac{n^2}{n_D - n} = \rho_C e^{-E_{CD}/kT}, \quad (12.19)$$

$$\frac{p^2}{n_A - p} = \rho_V e^{-E_{AV}/kT}, \quad (12.20)$$

где $n_D = N_D/V$ и $n_A = N_A/V$ — концентрация доноров и акцепторов соответственно. Эти выражения показывают, как увеличение концентрации примесей приводит к возрастанию концентрации носителей заряда. Заметим, что формула (12.13) по-прежнему сохраняет применимость. Это означает, что увеличение концентрации донорных примесей ведет к увеличению концентрации электронов согласно (12.19) и к уменьшению концентрации

¹⁾ Величинам ρ_C и ρ_V можно дать интересную интерпретацию. Предэкспоненциальные множители в (10.11) и (10.12) равны значениям n и p при условии $\mu = E_C$ и $\mu = E_V$. Если энергия равна μ , вероятность того, что состояние занято, равна $1/2$, и бoльцмановский множитель равен половине вероятности заполнения электроном состояния с энергией E_C . Тогда можно рассматривать ρ_C как эффективную плотность состояний электронов в зоне проводимости. Аналогично, ρ_V можно интерпретировать как эффективную плотность состояний дырок в валентной зоне.

дырок согласно (12.13). Аналогично, увеличение концентрации акцепторной примеси увеличивает число дырок, однако уменьшает число электронов. Отсюда следует, что увеличение концентрации доноров подавляет ионизацию акцепторов и наоборот.

§ 13. СВЯЗЬ МЕЖДУ УРОВНЕМ ФЕРМИ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПРИМЕСЕЙ

В металлах, где все электроны, рассматриваемые в рамках статистики частиц, находятся в зоне проводимости, уровень Ферми легко найти из условия постоянства полного числа электронов. В полупроводниках следует ожидать более сложной ситуации. Число электронов в каждой зоне зависит от значений различных уровней энергии и от концентрации донорных и акцепторных примесей. Как мы уже видели в § 10 настоящей главы, для полупроводников с собственной проводимостью уровень Ферми лежит примерно на середине между валентной зоной и зоной проводимости. Покажем теперь, как концентрация примесей влияет на уровень Ферми.

В примесных полупроводниках уровень Ферми определяется требованием электронейтральности. Сумма числа электронов и ионизованных акцепторов должна быть равна сумме числа дырок и числа ионизованных доноров, поэтому

$$n + n_A^- = p + n_D^+, \quad (13.1)$$

где $n_A^- = N_A^-/V$ и $n_D^+ = N_D^+/V$. Подставляя выражения (10.11), (10.12), (11.17) и (11.22) в (13.1), имеем

$$\begin{aligned} 2\rho_C e^{(\mu - E_C)/kT} + \frac{n_A}{2e^{(E_A - \mu)/kT} + 1} = \\ = 2\rho_V e^{(E_V - \mu)/kT} + \frac{n_D}{2e^{(\mu - E_D)/kT} + 1}, \quad (13.2) \end{aligned}$$

где ρ_C и ρ_V определяются по формулам (12.15). Уравнение (13.2) позволяет получить μ . Если концентрации примесей и уровни энергии известны, можно найти μ графически или с помощью численных расчетов. Для некоторых важных случаев удастся получить упрощенные решения уравнения (13.2).

Случай 1. Слабая ионизация. Если величины $(E_A - \mu)$ и $(\mu - E_D)$ достаточно велики или если температура достаточно низкая, можно пренебречь 1 по сравнению с экспоненциальными слагаемыми в знаменателях (13.2). Тогда после ряда алгебраических преобразований получим

$$\mu = \frac{E_D + E_A}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{2\rho_V e^{(E_V - E_D)/kT} + n_D/2}{2\rho_C e^{(E_A - E_C)/kT} + n_A/2} \right]. \quad (13.3)$$

Если n_D и n_A достаточно малы и ими можно пренебречь, это уравнение сводится к следующему:

$$\mu = \frac{E_D + E_A}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{\rho_V}{\rho_C} + \frac{(E_C - E_D) - (E_A - E_V)}{2}. \quad (13.4)$$

Сравним теперь выражение (13.4) с (10.13) для собственного полупроводника. Величины $E_C - E_D$ и $E_A - E_V$ являются энергиями ионизации доноров и акцепторов соответственно. Обычно они почти равны друг другу и малы по сравнению с самими значениями уровней энергии. Логарифмические члены в выражениях (10.13) и (13.4) совпадают с точностью до произвольной постоянной. Отсюда видно, что в полупроводнике, содержащем небольшое количество слабо ионизированной примеси, уровень Ферми находится вблизи середины запрещенной зоны.

Интересно оценить границы применимости (13.4). Считая, что эффективные массы равны массам электронов, с помощью (12.15) получаем $\rho_V = \rho_C = 1,73 \cdot 10^{20} T^{3/2} \text{ см}^{-3}$. Поскольку энергии ионизации составляют по порядку величины 0,05—0,10 эВ, для случая комнатной температуры имеем

$$2\rho_C e^{(E_A - E_C)/kT} \approx 2\rho_V e^{(E_V - E_D)/kT} \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}.$$

Концентрация примесей в полупроводниках всегда на три или четыре порядка меньше этого значения. Следовательно, во всех практически интересных случаях выражение (13.4) сохраняет применимость для слабо ионизованных примесей.

Случай 2. Наличие только донорных примесей. Если в полупроводнике имеются только донорные примеси, $n_A^- = 0$ в выражении (13.1). Далее, считая ширину зоны не слишком малой, получаем, что в зоне проводимости будет находиться значительно больше электронов, чем в валентной зоне; тогда в силу (12.13) имеем $p \ll n$. Условие электронейтральности (13.1) принимает вид

$$n = n_D^+. \quad (13.5)$$

Используя (10.11) и (11.12), находим

$$2\rho_C e^{(\mu - E_C)/kT} = \frac{n_D}{2e^{(\mu - E_D)/kT} + 1}, \quad (13.6)$$

откуда легко получить квадратное уравнение для $e^{\mu/kT}$; решая его, имеем

$$e^{\mu/kT} = \frac{1}{4} e^{E_D/kT} \left\{ -1 + \left[1 + \frac{4n_D}{\rho_C} e^{(E_C - E_D)/kT} \right]^{1/2} \right\}. \quad (13.7)$$

Согласно предыдущим вычислениям, для большинства практически важных случаев находим

$$\frac{4n_D}{\rho_C} e^{(E_C - E_D)/kT} \ll 1,$$

так что квадратный корень в (13.7) можно разложить до первого порядка малости. Отсюда получаем

$$e^{\mu/kT} = \frac{n_D}{2\rho_C} e^{E_C/kT},$$

или

$$\mu = E_C + kT \ln \frac{n_D}{2\rho_C}. \quad (13.8)$$

Итак, для полупроводников n -типа уровень Ферми близок к дну зоны проводимости при условии, что температура не слишком велика.

Случай 3. Наличие только акцепторных примесей. Если в полупроводнике имеются только акцепторные примеси, то $n_D^+ = 0$ и $n \ll p$; тогда уравнение (13.1) принимает вид

$$p = n_A^-, \quad (13.9)$$

и из (10.12) и (11.15) имеем

$$2\rho_C e^{(E_V - \mu)/kT} = \frac{n_A}{2e^{(E_A - \mu)/kT} + 1}. \quad (13.10)$$

Повторяя вычисления, проводимые для полупроводника n -типа, находим

$$\mu = E_V - kT \ln \frac{n_A}{2\rho_V}, \quad (13.11)$$

следовательно, для полупроводника p -типа уровень Ферми близок к потолку валентной зоны.

СТАТИСТИКО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ

§ 1. СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ И ПРИ НАЛИЧИИ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ

Если система электронов находится в равновесии, то число электронов в любом элементе объема является величиной, не зависящей от времени, и полный поток частиц в системе равен нулю. Конечно, электроны находятся в постоянном движении, но в среднем число электронов, поступающих в данный элемент объема в единицу времени, равно числу электронов, покидающих его. Однако, если на систему наложено электрическое или магнитное поле, то электроны ускоряются в направлении, определяемом этим полем. Таким образом к хаотическому движению электронов добавляется некоторое дрейфовое движение, что приводит к появлению направленного полного потока.

Рассмотрим электрон, имеющий скорость v и находящийся в состоянии, характеризуемом волновым вектором \mathbf{k} . Энергия этого электрона равна

$$\epsilon_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.1)$$

а его импульс равен

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.2)$$

В некоторый момент времени t_0 включим электрическое поле \mathcal{E} . Это поле действует на электрон с силой $-e\mathcal{E}$, где e — величина заряда электрона, и поскольку сила определяет скорость изменения импульса (второй закон Ньютона), имеем

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathcal{E}. \quad (1.3)$$

Это уравнение без труда интегрируется, и мы получаем зависимость величины \mathbf{k} от времени. Если принять момент включения поля за начало отсчета времени, то из уравнения (1.3) следует

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} t, \quad (1.4)$$

где t — время, прошедшее после включения поля, \mathbf{k}_0 — волновой вектор электрона до включения поля. Формула (1.4) имеет силу для всех электронов, и отсюда ясно, что поле сдвигает все распределение Ферми по направлению поля на величину,

одинаковую для всех электронов и пропорциональную времени. В соответствии с формулой (1.2)

$$\mathbf{k} = \frac{m\mathbf{v}}{\hbar},$$

так что выражение (1.4) можно представить в виде

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 - \frac{e\mathcal{E}}{m} t. \quad (1.5)$$

Из этого уравнения следует, что при наличии электрического поля скорость электрона линейно растет во времени.

Аналогичная ситуация возникает при действии на электрон магнитного поля напряженностью \mathbf{H} . В этом случае из законов электродинамики следует, что на электрон, движущийся со скоростью \mathbf{v} , действует сила, равная

$$- \frac{e\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{H},$$

где c — скорость света (в вакууме), а второй закон Ньютона гласит

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \frac{e}{mc} \mathbf{v} \times \mathbf{H}. \quad (1.6)$$

Если определить среднюю скорость электрона после включения магнитного поля формулой

$$\mathbf{v}_{av} = \frac{1}{t} \int_0^t \mathbf{v} dt, \quad (1.7)$$

то уравнение (1.6) можно проинтегрировать, и в результате получим

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 - \frac{e}{mc} \mathbf{v}_{av} \times \mathbf{H} t. \quad (1.8)$$

Из выражения (1.8) ясно, что действие магнитного поля приводит к возникновению у электрона скорости, направленной перпендикулярно магнитному полю и средней скорости. Выражение (1.8) в соответствии с формулой (1.2) можно представить в виде

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \frac{e}{mc} \mathbf{k}_{av} \times \mathbf{H} t. \quad (1.9)$$

Магнитное поле в отличие от электрического не действует одинаково на все электроны; его действие зависит от волнового вектора электрона. Здесь проявляется тот факт, что магнитные силы зависят от скорости.

Из выражений (1.5) и (1.8) следует, что свободные электроны под действием внешних полей постоянно ускоряются; их скорости могли бы достигнуть очень больших значений, если бы

че существовал некий механизм, препятствующий действию поля. Мы хотим применить модель свободных электронов к реальным металлам, а в таких системах действует целый набор механизмов, непрерывно разрушающих ускоряющее действие внешних полей.

Согласно квантовой теории, электрон не испытывает никакого сопротивления, когда движется в идеальном кристалле, т. е. в системе с идеальной периодичностью. Реальный кристалл, однако, несовершенен.

Все, что искажает трехмерную периодичность, может рассеивать электрон и давать некоторый вклад в сопротивление, оказываемое движению электрона. Электроны рассеиваются колебаниями атомов, атомами примеси, вакансиями, междоузельными атомами, дислокациями, границами зерен и всем, что нарушает идеальную кристаллическую структуру. Следовательно, внешние поля не могут неограниченно ускорять электроны металла. Электроны неизбежно взаимодействуют с различными неоднородностями в решетке, передают им энергию и импульс и движутся снова в каком-то другом направлении. Каждое такое взаимодействие можно рассматривать как столкновение, стирающее в памяти электрона его взаимодействие с полем. После каждого столкновения поле должно начать заново ускорять электрон. В конечном итоге действие поля, которое стремится вывести электроны из равновесного состояния, компенсируется обратным действием столкновений, восстанавливающих равновесие.

Если среднее время, проходящее между двумя моментами столкновений, равно \bar{t} , то среднее изменение вектора \mathbf{k} , вызванное действием поля, можно оценить по формулам (1.4) и (1.9), если время t в этих формулах заменить на \bar{t} . Следовательно, если мы определим $\delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, то

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\bar{t}}{\hbar} \mathcal{E} \quad (\text{электрическое поле}), \quad (1.10)$$

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\bar{t}}{mc} \mathbf{k} \times \mathbf{H} \quad (\text{магнитное поле}). \quad (1.11)$$

Конечно, в результате возникнет некоторый сдвиг распределения Ферми. Однако для всех практически достижимых полей энергия, поглощаемая электронами от поля, мала по сравнению с первоначальной энергией электрона, так что вышеупомянутый сдвиг будет мал. Вероятность $f(\mathbf{k})$ нахождения электрона в состоянии \mathbf{k} можно записать в виде

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \Delta f(k), \quad (1.12)$$

где $f_0(\mathbf{k})$ — равновесная функция распределения Ферми¹⁾ и $\Delta f(\mathbf{k}) \ll f_0$.

Рассмотрим теперь газ свободных электронов при наличии градиента температур. Так как температура есть мера кинетической энергии, средняя скорость электронов в горячих областях больше, чем средняя скорость их в холодных областях. В результате возникает поток электронов из горячих областей в холодные. Эти электроны переносят кинетическую энергию; следовательно, существует соответствующий поток тепла.

Температурный градиент также приводит к возникновению сдвига распределения Ферми. Этот сдвиг обусловлен двумя причинами. Во-первых, функция распределения электронов зависит от температуры, и если градиент существует, то распределение меняется с изменением координаты. Во-вторых, распределение зависит от положения уровня Ферми, и в той мере, насколько последнее меняется с температурой, меняется и распределение в зависимости от координаты. Из этих двух эффектов, первый — более важен, поскольку (как показано в гл. 3) положение уровня Ферми очень слабо зависит от температуры.

Теперь следует сделать еще одно замечание. Электроны переносят как кинетическую энергию, так и заряд. Следовательно, поток тепла, обусловленный градиентом температуры должен сопровождаться и электрическими эффектами. Верно и обратное: ток, вызванный действием электрического и магнитного полей, должен сопровождаться тепловыми эффектами. Теория, развитая в данной главе, описывает как эти эффекты, так и обычные электропроводность и теплопроводность.

§ 2. СТАТИСТИКО-КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Считая электроны проводимости ферми-частицами и изучая их кинетику, мы можем приступить к построению теории переноса электронов в металлах. Потоки частиц и энергии можно выразить через скорости частиц и функцию распределения электронов. Функция распределения в свою очередь определяется величинами внешних полей и градиента температуры. Однако для нахождения функции распределения методы равновесной статистической механики непригодны. Действительно, система более не находится в равновесии, так что функция распределения не определяется формулами, приведенными в гл. 3. Однако для значений полей и градиентов, используемых в эксперименте, возмущенное распределение не слишком сильно отличается от равновесного распределения. Следовательно, можно

¹⁾ В гл. 3 функция Ферми записывалась без индекса «0», поскольку рассматривались только равновесные системы.

провести приближенный, но достаточно точный расчет градиентов искомого распределения.

Более фундаментальная трудность при построении теории связана с тем, что в рамках равновесной статистической механики ничего нельзя сказать о деталях переходов электрона из одного состояния в другое. Но это как раз и представляет интерес в теории переноса. Когда электрон, находящийся в некотором энергетическом состоянии, принимает участие в столкновении, то он рассеивается в другое состояние, и скорость, с которой происходит этот процесс, имеет первостепенное значение в теории переноса. Следовательно, теория должна быть дополнена методом расчета вероятностей переходов электрона из одного состояния в другое.

Выведем основное уравнение для потока, исходя из кинетических соображений. Выберем в рассматриваемой системе плоскость, поток через которую мы должны рассчитать, и рассмотрим все электроны, обладающие скоростью \mathbf{v} вблизи элемента плоскости площадью Δs . Через небольшой интервал времени dt частица, движущаяся со скоростью \mathbf{v} , пересечет рассматриваемую плоскость, если она находится на расстоянии, меньшем $\Delta x = \mathbf{v} \cdot \mathbf{i}_n dt$, где \mathbf{i}_n — единичный вектор нормали к плоскости и Δx измеряется в направлении этой нормали. Следовательно, все электроны со скоростью \mathbf{v} , находящиеся в элементе объема $\mathbf{v} \cdot \mathbf{i}_n dt \cdot \Delta s$, пересекут элемент плоскости Δs за время dt . Если $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ — число электронов, находящихся в момент времени t в элементе объема $d\mathbf{r}$ и обладающих скоростями в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, то число электронов, пересекающих Δs за время dt со скоростью \mathbf{v} , равно

$$N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v} \cdot \mathbf{i}_n dt \Delta s d\mathbf{v}. \tag{2.1}$$

Полный электрический заряд, протекающий через Δs , можно найти, если умножить (2.1) на элементарный заряд $-e$ и результат проинтегрировать по всем скоростям \mathbf{v} :

$$-e \Delta s dt \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{i}_n N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}. \tag{2.2}$$

Поток электронов в направлении \mathbf{i}_n равен заряду, пересекающему единичный элемент плоскости в единицу времени; он определяется выражением (2.2), деленным на $\Delta s dt$:

$$I_n = -e \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{i}_n N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}. \tag{2.3}$$

Компонента потока I_n , нормальная к плоскости, связана с вектором потока \mathbf{I} соотношением $I_n = \mathbf{I} \cdot \mathbf{i}_n$, и следовательно,

$$\mathbf{I} = -e \int \mathbf{v} N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}. \tag{2.4}$$

Выражение для потока энергии можно получить, умножив (2.1) на кинетическую энергию $mv^2/2$ и проинтегрировав полученное выражение по \mathbf{v} . В результате имеем

$$\mathbf{J} = \frac{m}{2} \int v^2 \mathbf{v} N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}, \quad (2.5)$$

где \mathbf{J} — вектор потока тепла.

Уравнения для потоков (2.4) и (2.5) составляют кинетическое содержание теории. Чтобы получить выражения, представляющие статистическое содержание, следует вычислить функцию распределения $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. В случае равновесной системы эта функция сводится к равновесной функции распределения скоростей в единичном объеме, которая дается формулой (3.39) из гл. 3. Для неравновесной системы функция распределения $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ определяется сбалансированным действием приложенных полей и столкновений. Чтобы описать, каким образом столкновения восстанавливают равновесие, введем функцию условной вероятности перехода $\Lambda(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$. Если электрон в начальном состоянии имел скорость \mathbf{v} , то вероятность обнаружить этот электрон, обладающий скоростью в интервале от \mathbf{v}' до $\mathbf{v}' + d\mathbf{v}'$, за интервал времени dt равна $\Lambda(\mathbf{v}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}' dt$. Здесь сделано физически разумное допущение, согласно которому функция $\Lambda(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ не зависит от координаты электрона, внешних полей и времени.

Скорость, с которой меняется функция $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ за счет столкновений, можно теперь выразить через вероятности переходов. Уменьшение числа электронов в элементе объема $d\mathbf{r}$ со скоростями в интервале $d\mathbf{v}$ за время dt определяется выражением

$$d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt \int N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \Lambda(\mathbf{v}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}'. \quad (2.6)$$

Увеличение числа электронов в элементе объема $d\mathbf{r}$ со скоростями в интервале $d\mathbf{v}$ равно

$$d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt \int N(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) \Lambda(\mathbf{v}', \mathbf{v}) d\mathbf{v}'. \quad (2.7)$$

Выражение (2.6) представляет собой число электронов, изменивших свою скорость от \mathbf{v} до \mathbf{v}' , проинтегрированное по всем \mathbf{v}' . Аналогично выражение (2.7) — это число электронов, изменивших свою скорость от \mathbf{v}' до \mathbf{v} , проинтегрированное по всем \mathbf{v}' . Если (2.6) вычесть из (2.7) и разделить результат на $d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt$, мы получим скорость изменения $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ со временем

$$\left(\frac{\partial N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_c = \int N(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) \Lambda(\mathbf{v}', \mathbf{v}) d\mathbf{v}' - N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \int \Lambda(\mathbf{v}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}'. \quad (2.8)$$

Индекс c означает, что данная скорость изменения распределения со временем обусловлена столкновениями. Уравнение (2.8) будет полезно для дальнейшего развития теории переноса. Физические механизмы рассеяния описываются функцией $\Lambda(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$.

§ 3. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Функция распределения частиц в неравновесной системе зависит от времени, причем не только за счет столкновений, но и потому, что из-за наличия температурного градиента и внешних полей на хаотическое движение частиц налагается дрейфовая скорость. Следовательно, полная скорость изменения N со временем определяется двумя членами и ее можно записать в виде

$$\frac{\partial N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_c + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_d. \quad (3.1)$$

Первый член в правой части равенства (столкновительный член) обусловлен столкновениями (см. § 2), в то время как второй член (дрейфовая производная) возникает из-за действия полей и температурного градиента.

Дрейфовую производную можно связать с внешними влияниями, если проследить за движением данной группы электронов. Пусть в момент времени t число электронов с координатами в интервале $d\mathbf{r}$ и скоростями в интервале $d\mathbf{v}$ равно

$$N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (3.2)$$

Тогда в более поздний момент времени $t + \Delta t$ координаты и скорости всех электронов этой группы примут значения

$$\begin{aligned} \mathbf{r} + \Delta\mathbf{r} &= \mathbf{r} + \mathbf{v} \Delta t, \\ \mathbf{v} + \Delta\mathbf{v} &= \mathbf{v} + \mathbf{a} \Delta t, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где $\mathbf{a} = \dot{\mathbf{v}}$ — ускорение частицы. Однако число электронов в этой группе не изменится, так что

$$N(\mathbf{r} + \mathbf{v} \Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{a} \Delta t, t + \Delta t) = N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (3.4)$$

Разложим левую часть этого уравнения в ряд Тейлора. Поскольку интервал времени Δt можно взять сколь угодно малым, можно оставить в разложении только члены линейные по Δt , тогда найдем

$$\Delta t \left[\mathbf{v} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial N}{\partial t} \right] = 0. \quad (3.5)$$

Векторные производные, фигурирующие в левой части этого уравнения, можно представить в виде

$$\begin{aligned}\frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} &= \frac{\partial N}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial N}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial N}{\partial z} \mathbf{k}, \\ \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} &= \frac{\partial N}{\partial v_x} \mathbf{i} + \frac{\partial N}{\partial v_y} \mathbf{j} + \frac{\partial N}{\partial v_z} \mathbf{k}.\end{aligned}\quad (3.6)$$

Производная по времени в уравнении (3.5) есть как раз дрейфовая производная. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_d = -\left[\mathbf{v} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}}\right]. \quad (3.7)$$

Это уравнение связывает кинетические свойства с внешними полями через ускорение \mathbf{a} , а с градиентом температуры через производную $\partial N/\partial \mathbf{r}$.

Если градиенты и поля постоянны во времени, система в конце концов придет к стационарному состоянию, и тогда левая часть уравнения (3.1) обратится в нуль. В действительности электроны испытывают столь много столкновений за одну секунду, что стационарное состояние достигается очень быстро после включения полей. Следовательно, мы можем подставить выражения (3.7) и (2.8) в уравнение (3.1) и, положив правую часть уравнения равной нулю, найти

$$\begin{aligned}\mathbf{v} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} &= \int N(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) \Lambda(\mathbf{v}', \mathbf{v}) d\mathbf{v}' - \\ &- N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \int \Lambda(\mathbf{v}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}'.\end{aligned}\quad (3.8)$$

Это есть *кинетическое уравнение Больцмана*. Именно его необходимо решить, чтобы получить функцию распределения $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Затем решение следует подставить в выражения для потоков (2.4) и (2.5), что позволит определить кинетические характеристики. Левую часть уравнения (3.8) можно без большого труда привести к более удобному виду. В системе, подвергнутой действию постоянных электрического и магнитного полей напряженностью \mathcal{E} и \mathbf{H} соответственно, сила, действующая на электрон, описывается, согласно электродинамике, формулой Лоренца

$$m\mathbf{a} = -\left[e\mathcal{E} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{H}}{c}\right], \quad (3.9)$$

где c — скорость света. Кроме того, поскольку \mathcal{E} и \mathbf{H} не зависят от координат, пространственная производная от N должна быть связана с градиентом температуры соотношением

$$\frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial N}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial N}{\partial T} \nabla T. \quad (3.10)$$

Подставляя (3.9) и (3.10) в левую часть уравнения (3.8), получаем

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} = \nabla T \cdot \mathbf{v} \frac{\partial N}{\partial T} - \frac{e}{m} \mathcal{E} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} - \frac{e}{mc} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}}. \quad (3.11)$$

Более сложная задача — исследование правой части уравнения (3.8); последняя представляет собой производную по времени, обусловленную столкновениями. Наиболее простой путь — ввести функцию $\tau(\mathbf{v})$, определяемую следующим образом:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_c = - \frac{N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - N^0(\mathbf{v})}{\tau(\mathbf{v})}. \quad (3.12)$$

Функция $\tau(\mathbf{v})$ имеет размерность времени и, очевидно, является некоторой мерой скорости, с которой функция распределения частиц возвращается к своему равновесному значению $N^0(\mathbf{v})$.

Интегрирование уравнения (3.12) дает

$$\ln [N(t) - N^0] = - \frac{t}{\tau(\mathbf{v})} + \ln g(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \quad (3.13)$$

где $g(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ — произвольная функция, не зависящая от времени. Рассмотрим теперь систему, находящуюся в стационарном состоянии; в некоторый момент времени, который можно обозначить $t = 0$, внезапно выключим все поля и градиенты. Пусть $N(0)$ — функция распределения частиц в стационарном состоянии до выключения полей. Ясно, что в этой ситуации функция g равна

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = N(0) - N^0, \quad (3.14)$$

и из формулы (3.13) следует

$$N(t) - N^0 = \Delta N e^{-t/\tau(\mathbf{v})}, \quad (3.15)$$

где под ΔN мы понимаем начальное отклонение распределения от равновесного $[N(0) - N^0]$.

Равенство (3.15) позволяет нам непосредственно интерпретировать величину $\tau(\mathbf{v})$. Это есть *характерное время релаксации* для электронов со скоростью \mathbf{v} , т. е. время возвращения возмущенного распределения к равновесию. Величина этого промежутка времени, очевидно, зависит от механизма столкновений, так что $\tau(\mathbf{v})$ будет различным для разных механизмов.

Что же произойдет, если в одной системе действует несколько механизмов столкновений? Каждый механизм тогда даст свой вклад в столкновительный член, и уравнение (3.12) следует записать в виде

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_c = - \frac{N - N^0}{\tau_1(\mathbf{v})} - \frac{N - N^0}{\tau_2(\mathbf{v})} - \dots, \quad (3.16)$$

где $\tau_j(\mathbf{v})$ относится к j -му механизму; число слагаемых в правой части (3.16) равно числу механизмов рассеяния. Уравнение (3.16) можно привести к такой же форме, как и уравнение (3.12), если определить полное время релаксации следующим образом:

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{v})} \equiv \frac{1}{\tau_1(\mathbf{v})} + \frac{1}{\tau_2(\mathbf{v})} + \dots \quad (3.17)$$

При использовании понятия времени релаксации необходимо иметь в виду, что полное время релаксации можно рассматривать в соответствии с (3.17), как время релаксации, связанное с суммарным действием нескольких механизмов.

Принимая во внимание эти соображения, приравняем правые части (3.11) и (3.12) и решим полученное уравнение относительно $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$.

Результат имеет вид

$$N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N^0(\mathbf{v}) - \tau(\mathbf{v}) \frac{\partial N}{\partial T} \mathbf{v} \cdot \nabla T + \\ + \frac{e}{m} \tau(\mathbf{v}) \mathcal{E} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} + \frac{e}{mc} \tau(\mathbf{v}) [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}}. \quad (3.18)$$

Мы формально решили задачу по определению функции $N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Если величина $\tau(\mathbf{v})$ вычислена, решение имеет явный вид. Вычисление $\tau(\mathbf{v})$ мы обсудим позднее. Пока же продвинемся вперед, насколько это возможно в отсутствие детальной теории для времени релаксации.

Последние три члена в (3.18) описывают отклонение распределения электронов от равновесного. Для решения задачи удобно использовать формальный прием — ввести вектор $\boldsymbol{\eta}$, определяемый следующим соотношением:

$$N = N^0 + \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta}. \quad (3.19)$$

Предполагается, что вектор $\boldsymbol{\eta}$ зависит только от величины скорости. Сравнивая выражения (3.19) и (3.18), получаем

$$\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta} = -\tau(\mathbf{v}) \frac{\partial N}{\partial T} \mathbf{v} \cdot \nabla T + \frac{e}{m} \tau(\mathbf{v}) \mathcal{E} \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} + \\ + \frac{e}{mc} \tau(\mathbf{v}) [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}}. \quad (3.20)$$

Используя (3.19) для производных, встречающихся в правой части (3.20), находим

$$\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta} = -\tau \mathbf{v} \cdot \nabla T \left[\frac{\partial N^0}{\partial T} + \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial T} \right] + \frac{e\tau}{m} \mathcal{E} \cdot \left[\frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \boldsymbol{\eta}} \right] + \\ + \frac{e\tau}{mc} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \left[\frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}} \right]. \quad (3.21)$$

Поскольку мы имеем дело с системами, в которых отклонение от равновесного распределения мало, можно записать

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial T} &\ll \frac{\partial N^0}{\partial T}, \\ \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}} &\ll \frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}}; \end{aligned}$$

казалось бы, что в первом приближении при оценке производных от функции распределения всегда можно пренебречь производными $\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})/\partial T$ и $\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})/\partial \mathbf{v}$. Это утверждение верно для первых двух членов в правой части (3.21). Однако в третьем члене необходимо сохранить производную $\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})/\partial \mathbf{v}$. В самом деле, раскрывая тройное произведение в последнем члене (3.21), находим

$$\begin{aligned} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \left[\frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}} \right] = \\ = [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \left(m\mathbf{v} \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} \right) + [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

где

$$\frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v} \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon},$$

так как кинетическая энергия электрона равна $\varepsilon = (m/2)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Но из векторной алгебры известно, что $[\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \mathbf{v} = 0$, поэтому первый член в правой части (3.22) исчезает, и (3.21) принимает вид

$$\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta} = -\tau \mathbf{v} \cdot \nabla T \frac{\partial N^0}{\partial T} + \frac{e\tau}{m} \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} + \frac{e\tau}{mc} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}}. \quad (3.23)$$

Очевидно, что в отсутствие магнитного поля производные от функции распределения можно заменить соответствующими производными от функции равновесного распределения. Однако при наличии магнитного поля такая процедура дала бы нулевой результат при оценке всех магнитных эффектов, и, следовательно, при вычислении производных в этом случае необходимо учитывать отклонение распределения от равновесного.

§ 4. ФОРМАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТОКОВ

Чтобы получить выражение для потока электрического заряда, подставим (3.18) в (2.4):

$$\begin{aligned} \mathbf{I} = -e \int \mathbf{v} \left[N^0 - \tau \frac{\partial N}{\partial T} (\mathbf{v} \cdot \nabla T) + \frac{e\tau}{m} \left(\frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{e\tau}{mc} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} \right] d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Функция N^0 есть просто нормированное на единицу объема распределение $N(v_x, v_y, v_z)$ [см. формулу (3.39) из гл. 3]:

$$N^0(\mathbf{v}) = \frac{2m^3}{h^3} \left[e^{m(v^2 - v_F^2)/2kT} + 1 \right]^{-1} = \frac{2m^3}{h^3} \left[e^{(e-\mu)/kT} + 1 \right]^{-1}. \quad (4.2)$$

Поскольку N^0 — четная функция \mathbf{v} , в результате интегрирования первого члена в правой части (4.1) получаем нуль (из-за нечетности произведения $\mathbf{v}N^0$). Следовательно,

$$\mathbf{I} = e \int \tau \mathbf{v} \frac{\partial N}{\partial T} (\mathbf{v} \cdot \nabla T) d\mathbf{v} - \frac{e^2}{m} \int \tau \mathbf{v} \left(\frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathcal{E} \right) d\mathbf{v} - \frac{e^2}{mc} \int \tau \mathbf{v} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v}. \quad (4.3)$$

Аналогично выражение для потока тепла можно найти, подставляя (3.18) в (2.5)

$$\mathbf{J} = -\frac{m}{2} \int \tau \mathbf{v} v^2 \frac{\partial N}{\partial T} (\mathbf{v} \cdot \nabla T) d\mathbf{v} + \frac{e}{2} \int \tau \mathbf{v} v^2 \left(\frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathcal{E} \right) d\mathbf{v} + \frac{e}{2c} \int \tau \mathbf{v} v^2 [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v}. \quad (4.4)$$

В выражениях (4.3) и (4.4) содержится полная теория теплопроводности и электропроводности. Отметим, что все внешние воздействия вносят вклад и в электрический, и в тепловой потоки. Таким образом, электрический ток возникает не только в результате действия электрического поля \mathcal{E} , но и благодаря наличию градиента температуры ∇T и магнитного поля H . Аналогично электрическое и магнитное поля, а также градиент температуры вносят вклад в поток тепла.

Задача определения кинетических коэффициентов, входящих в выражения для потоков, полностью сводится далее к вычислению различных интегралов. При вычислении этих интегралов мы будем заменять производные от функции распределения их значениями для равновесной системы. Поскольку мы имеем дело с малыми отклонениями функции распределения от равновесного значения, такое приближение является достаточно точным.

§ 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Чтобы вычислить электропроводность, рассмотрим систему, в которой магнитное поле и градиент температуры равны нулю, а электрическое поле имеет единственную, отличную от нуля,

компоненту \mathcal{E}_x в направлении x . Тогда (4.3) принимает следующий вид:

$$\mathbf{I} = -\frac{e^2 \mathcal{E}_x}{m} \left[\mathbf{i} \int \tau v_x \frac{\partial N}{\partial v_x} d\mathbf{v} + \mathbf{j} \int \tau v_y \frac{\partial N}{\partial v_x} d\mathbf{v} + \mathbf{k} \int \tau v_z \frac{\partial N}{\partial v_x} d\mathbf{v} \right]. \quad (5.1)$$

Только первый из трех интегралов в этом уравнении отличен от нуля (подынтегральные выражения в двух других интегралах являются нечетными функциями скорости, что можно проверить с помощью развиваемых ниже методов). В результате имеем

$$I_x = \sigma \mathcal{E}_x,$$

где проводимость σ определяется выражением

$$\sigma = -\frac{e^2}{m} \int \tau v_x \frac{\partial N}{\partial v_x} d\mathbf{v}. \quad (5.2)$$

Чтобы оценить интеграл в правой части (5.2), используем соотношение

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (5.3)$$

Тогда получим

$$\frac{\partial N}{\partial v_x} = \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_x} = m v_x \frac{\partial N}{\partial \varepsilon}, \quad (5.4)$$

так что выражение (5.2) примет вид

$$\sigma = e^2 \int \tau v_x^2 \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} d\mathbf{v}. \quad (5.5)$$

Если предположить, что время релаксации τ зависит только от величины скорости, то значение интеграла не изменится, если v_x заменить на v_y или v_z . Поскольку $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, выражение (5.5) можно записать в виде

$$\sigma = -\frac{e^2}{3} \int \tau v^2 \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} d\mathbf{v}. \quad (5.6)$$

Выразим теперь $d\mathbf{v}$ в сферических (полярных) координатах:

$$d\mathbf{v} = 4\pi v^2 dv, \quad (5.7)$$

или, используя выражение (5.3),

$$d\mathbf{v} = \frac{4\pi v}{m} d\varepsilon. \quad (5.8)$$

Следовательно, (5.2) приобретет вид

$$\sigma = -\frac{8\pi m^2 e^2}{3h^3} \int_0^\infty \tau v^3 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon; \quad (5.9)$$

здесь функция распределения N в соответствии с формулой (4.2) заменена на $2m^3 f / h^3$, что согласуется с принятым нами условием малости отклонений от равновесного распределения. Теперь проводимость выражена через фермиевский интеграл. Удерживая только первый член в выражении для фермиевского интеграла, находим

$$\int_0^{\infty} \tau v^3 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\tau(\mu) [v(\mu)]^3, \quad (5.10)$$

где $v(\mu)$ — скорость электрона, обладающего энергией μ . Если выразить скорость $v(\mu)$ через энергию Ферми μ , то формула (5.10) примет вид

$$\int_0^{\infty} \tau v^3 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\tau(\mu) \left(\frac{2\mu}{m}\right)^{3/2}. \quad (5.11)$$

Подставляя (5.11) в (5.9), пренебрегая зависимостью энергии Ферми μ от температуры и используя соотношение (3.8) из гл. 3, связывающее энергию Ферми с плотностью частиц n , получаем

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau(\mu)}{m}. \quad (5.12)$$

Таким образом, выражение для электропроводности приняло очень простой вид. Заметим, что в этом выражении фигурирует время релаксации только для электронов с энергией, равной энергии Ферми. Следовательно, если мы хотим рассматривать величину $\tau(\mu)$ как свободный параметр, то нет необходимости детально изучать механизм рассеяния. Конечно, чтобы вычислить время релаксации τ и сравнить его с экспериментальным значением, необходимо иметь в распоряжении подробную теорию, описывающую рассеяние.

Из приближенного квантовомеханического анализа, проводимого для случая взаимодействия электронов с колебаниями решетки, известно, что в чистом металле время релаксации $\tau(\mu)$ обратно пропорционально температуре¹⁾. Так как в металле плотность электронов n практически не зависит от температуры, сопротивление линейно растет с ростом температуры.

При плотности электронов порядка 10^{22} см⁻³ и удельной проводимости порядка 10^5 Ом⁻¹см⁻¹ (эти значения типичны для большинства металлов при комнатной температуре) из фор-

¹⁾ При температурах, удовлетворяющих условию $T \gg \theta_D$, где θ_D — температура Дебая. — *Прим. перев.*

мулы (5.12) следует, что время релаксации τ равно примерно 10^{-14} с. Время релаксации приблизительно равно среднему промежутку времени, проходящему между актами столкновения, так что, умножив τ на скорость электрона, обладающего энергией μ , получим величину средней длины свободного пробега между столкновениями. Если значение энергии Ферми составляет около 4 эВ, средняя длина свободного пробега при комнатной температуре оказывается равной примерно 150 Å.

§ 6. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ЗАКОН ВИДЕМАНА — ФРАНЦА

Если единственным внешним фактором, действующим на систему электронов, является градиент температуры, то электроны будут двигаться из горячих областей в холодные. В результате пространственного перераспределения электронов, вызванного градиентом температуры, в системе возникнет внутреннее электрическое поле. Это внутреннее поле индуцирует поток электронов в направлении, противоположном направлению потока, вызванного градиентом температуры. Следовательно, при анализе теплопроводности требуется одновременно использовать уравнения для потоков заряда и тепла. Если градиент температуры направлен вдоль оси x , то выражение для потока тепла (4.4) приобретет вид

$$J_x = -\frac{m}{2} \int \tau v_x^2 v^2 \frac{\partial N}{\partial T} dv \frac{dT}{dx} + \frac{e}{2} \int \tau v_x v^2 \frac{\partial N}{\partial v_x} dv \mathcal{E}_x^T, \quad (6.1)$$

где \mathcal{E}_x^T — напряженность электрического поля, индуцированного градиентом температуры.

Измерения теплопроводности проводятся на разомкнутом электрическом контуре. Следовательно, вектор электрического тока в уравнении (4.3) равен нулю. Так как в рассматриваемом случае $\nabla T \rightarrow dT/dx$, $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}_x^T$, $\mathbf{H} = 0$ и $\mathbf{I} = 0$, мы можем разрешить уравнение (4.3) относительно \mathcal{E}_x^T . В результате получим

$$\mathcal{E}_x^T = \frac{m}{e} \frac{\int \tau v_x^2 \frac{\partial N}{\partial T} dv}{\int \tau v_x \frac{\partial N}{\partial v_x} dv} \frac{dT}{dx}. \quad (6.2)$$

Теперь можно исключить \mathcal{E}_x^T из (6.1) и тем самым выразить поток тепла только через градиент температуры. Это даст

$$J_x = -\frac{m}{2} \left[\frac{I_2 I_3 - I_1 I_4}{I_2} \right] \frac{dT}{dx}, \quad (6.3)$$

где величины I_i определены следующим образом:

$$I_1 = \int \tau v_x^2 \frac{\partial N}{\partial T} d\mathbf{v}, \quad (6.4)$$

$$I_2 = \int \tau v_x \frac{\partial N}{\partial v_x} d\mathbf{v}, \quad (6.5)$$

$$I_3 = \int \tau v_x^2 v^2 \frac{\partial N}{\partial T} \delta\mathbf{v}. \quad (6.6)$$

$$I_4 = \int \tau v_x v^2 \frac{\partial N}{\partial v_x} \delta\mathbf{v}. \quad (6.7)$$

Чтобы вычислить эти интегралы, удобно выразить скорости, стоящие под знаком интеграла, через энергии. С этой целью используем соотношения (5.4) и (5.8), заменим v_x^2 на $\tau^2/3$ и вспомним, что $N = 2m^3 f/h^3$ и $v = (2\varepsilon/m)^{1/2}$. В результате найдем

$$I_1 = \frac{16\sqrt{2}\pi\sqrt{m}}{3h^3} \int \tau \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon, \quad (6.8)$$

$$I_2 = \frac{16\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{3h^3} \int \tau \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (6.9)$$

$$I_3 = \frac{32\sqrt{2}\pi}{3h^3\sqrt{m}} \int \tau \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon, \quad (6.10)$$

$$I_4 = \frac{32\sqrt{2}\pi\sqrt{m}}{3h^3} \int \tau \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (6.11)$$

Фермиевские интегралы I_1 и I_3 можно вычислить, используя метод разложения в ряд, однако для этого производную $\partial f/\partial T$ необходимо преобразовать в производную по энергии ε . Легко показать, что

$$\frac{\partial f}{\partial T} = f^2 e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \left[\frac{\varepsilon-\mu}{kT^2} + \frac{1}{kT} \frac{d\mu}{dT} \right]. \quad (6.12)$$

Кроме того, поскольку

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{f^2}{kT} e^{(\varepsilon-\mu)/kT}, \quad (6.13)$$

уравнение (6.12) можно переписать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial T} = g(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}, \quad (6.14)$$

где функция $g(\varepsilon)$ определяется следующим образом:

$$g(\varepsilon) = -\frac{d\mu}{dT} - \frac{\varepsilon-\mu}{T} = \frac{\pi^2 k^2 T}{6\mu_0} - \frac{\varepsilon-\mu}{T}. \quad (6.15)$$

Последнее выражение получено после вычисления $d\mu/dT$ с помощью соотношения (4.21) из гл. 3.

Подставляя выражение (6.14) в формулы (6.8) и (6.10), находим

$$I_1 = \frac{16\pi\sqrt{2m}}{3h^3} \int \tau g(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (6.16)$$

$$I_3 = \frac{32\pi\sqrt{2}}{3h^3\sqrt{m}} \int \tau g(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (6.17)$$

Теперь все интегралы $I_1 - I_4$ можно вычислить по формуле (4.9) из гл. 3. При применении этой формулы в расчетах электропроводности удерживался только первый член ряда, а все другие члены считались пренебрежимо малыми. Однако теплопроводность исчезла бы, если удерживать только первый член в этом разложении. Чтобы получить отличный от нуля результат, при вычислении интегралов $I_1 - I_4$ в разложении необходимо удерживать первые два члена. Непосредственно применяя формулу (4.9) из гл. 3 к интегралам (6.9), (6.11), (6.16) и (6.17), находим

$$I_1 = -\frac{16\pi\sqrt{2m}}{3h^3} \left[\tau(\mu) g(\mu) \mu^{3/2} + \frac{(2\pi kT)^2}{24} (\tau g \varepsilon^{1/2})'' \right], \quad (6.18)$$

$$I_2 = -\frac{16\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{3h^3} \left[\tau(\mu) \mu^{3/2} + \frac{(2\pi kT)^2}{24} (\tau \varepsilon^{3/2})'' \right], \quad (6.19)$$

$$I_3 = -\frac{32\pi\sqrt{2m}}{3h^3} \left[\tau(\mu) g(\mu) \mu^{5/2} + \frac{(2\pi kT)^2}{24} (\tau g \varepsilon^{3/2})'' \right], \quad (6.20)$$

$$I_4 = -\frac{32\pi\sqrt{2m}}{3h^3} \left[\tau(\mu) \mu^{5/2} + \frac{(2\pi kT)^2}{24} (\tau \varepsilon^{5/2})'' \right]. \quad (6.21)$$

В этих формулах два штриха означают, что выражение в скобках должно быть дважды продифференцировано по энергии, причем значение второй производной берется при $\varepsilon = \mu$, например

$$(\tau g \varepsilon^{3/2})'' = \left[\frac{d^2}{d\varepsilon^2} (\tau g \varepsilon^{3/2}) \right]_{\varepsilon=\mu} \quad \text{и т. д.}$$

Подставляя значения $I_1 - I_4$ из формул (6.18) — (6.21) в выражение (6.3) и оставляя члены вплоть до второго порядка по температуре, для потока тепла получаем

$$J_x = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{9h^3} \{ [g(\mu) (\tau \varepsilon^{5/2})'' - (\tau g \varepsilon^{5/2})''] - \\ - \mu [g(\mu) (\tau \varepsilon^{3/2})'' - (\tau g \varepsilon^{3/2})''] \} (\pi kT)^2 \frac{\nabla T}{dx}. \quad (6.22)$$

Но

$$\begin{aligned}
 (\tau \varepsilon^{5/2})'' &= \left[\frac{15}{4} \varepsilon^{1/2} \tau + 5 \varepsilon^{1/2} \frac{d\tau}{d\varepsilon} + \varepsilon^{5/2} \frac{d^2\tau}{d\varepsilon^2} \right]_{\varepsilon=\mu}, \\
 (\tau g \varepsilon^{5/2})'' &= \left[\frac{15}{4} \varepsilon^{1/2} \tau g + 5 \varepsilon^{1/2} \frac{d(\tau g)}{d\varepsilon} + \varepsilon^{5/2} \frac{d^2(\tau g)}{d\varepsilon^2} \right]_{\varepsilon=\mu}, \\
 (\tau \varepsilon^{3/2})'' &= \left[\frac{3}{4} \varepsilon^{-1/2} \tau + 3 \varepsilon^{1/2} \frac{d\tau}{d\varepsilon} + \varepsilon^{3/2} \frac{d^2\tau}{d\varepsilon^2} \right]_{\varepsilon=\mu}, \\
 (\tau g \varepsilon^{3/2})'' &= \left[\frac{3}{4} \varepsilon^{-1/2} \tau g + 3 \varepsilon^{1/2} \frac{d(\tau g)}{d\varepsilon} + \varepsilon^{3/2} \frac{d^2(\tau g)}{d\varepsilon^2} \right]_{\varepsilon=\mu},
 \end{aligned} \quad (6.23)$$

что можно проверить, выполнив дифференцирование. Если использовать соотношения (6.23), то уравнение (6.22) примет вид

$$J_x = \frac{16\pi^3 \sqrt{2m}}{9h^3} (kT)^2 \mu^{3/2} \left[g \left(\frac{d\tau}{d\varepsilon} \right)_\mu - \left(\frac{d(\tau g)}{d\varepsilon} \right)_\mu \right] \frac{dT}{dx},$$

или

$$J_x = \frac{16\pi^3 \sqrt{2m}}{9h^3} (kT)^2 \mu^{3/2} \tau(\mu) \left(\frac{dg}{d\varepsilon} \right)_\mu \frac{dT}{dx}. \quad (6.24)$$

Из выражения (6.15) следует

$$\left(\frac{dg}{d\varepsilon} \right)_\mu = -\frac{1}{T}. \quad (6.25)$$

Подставляя (6.25) в (6.24) и используя первое приближение для μ , даваемое формулой (3.10) из гл. 3, получаем

Таблица 4.1

Числа Лоренца (в единицах СГС) для металлов при $T = 100^\circ \text{C}$
Данные взяты из книги [18].

Металл	$L \cdot 10^{13}$	Металл	$L \cdot 10^{13}$
Mg	2,57	Cd	2,70
Al	2,47	Sn	2,76
Ni	2,53	W	3,55
Cu	2,60	Ir	2,76
Zn	2,60	Pt	2,88
Mo	3,10	Au	2,67
Rh	2,82	Rb	2,85
Pd	2,63	Ri	3,20
Ag	2,63		

$$J_x = \frac{\pi^2 k^2 T \tau(\mu) n}{3m} \left(-\frac{dT}{dx} \right). \quad (6.26)$$

Коэффициент при $-dT/dx$ в правой части этого уравнения по определению есть коэффициент теплопроводности

$$K = \frac{\pi^2 k^2 T \tau(\mu) n}{3m}. \quad (6.27)$$

Точно так же, как в случае электропроводности, в конечный результат входит только значение времени релаксации при $\varepsilon = \mu$.

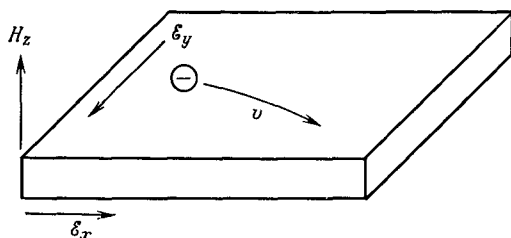
Если сравнить выражение (6.27) с формулой (5.12) для электропроводности, то мы увидим, что

$$L \equiv \frac{K}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}. \quad (6.28)$$

Это соотношение называется *законом Видемана — Франца*, а число L называется *числом Лоренца*. В теории свободных электронов это число — универсальная постоянная; значение ее в единицах СГС равно $2,71 \cdot 10^{-13}$. Экспериментально определенные значения числа Лоренца для некоторых металлов приведены в табл. 4.1.

§ 7. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Экспериментальные исследования эффекта Холла представляют значительный интерес, так как позволяют непосредственно измерить концентрацию электронов, а также установить знак



Фиг. 4.1. Изотермический эффект Холла.

заряда носителей. Следовательно, в этих опытах можно различать вклад в проводимость от электронов и дырок. Пусть на исследуемый образец наложено электрическое поле в направлении x и магнитное поле в направлении z , как показано на фиг. 4.1. Если электрон движется в направлении x , то он отклоняется магнитным полем H_z таким образом, что у него появляется компонента скорости в направлении y . Поскольку в направлении y ток отсутствует, возникает постоянное электрическое поле \mathcal{E}_y , называемое *э. д. с. Холла*¹⁾. Коэффициент Холла есть мера величины эффекта, и он определяется следующей формулой:

$$R_H \equiv \frac{\mathcal{E}_y}{I_x H_z}. \quad (7.1)$$

Действие приложенного магнитного поля проявляется в изменении вектора электрического поля от $\mathcal{E}_x \mathbf{i}$ до $\mathcal{E}_x \mathbf{i} + \mathcal{E}_y \mathbf{j}$, что эквивалентно повороту электрического поля на угол φ . Угол φ

¹⁾ За э. д. с. Холла обычно принимают величину, равную произведению напряженности поля Холла на толщину образца в направлении поля Холла. — Прим. перев.

определяется выражением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x}; \quad (7.2)$$

угол φ называется *холловским углом*.

В случае изотермического эффекта Холла уравнение (4.3) для потока электрического заряда принимает вид

$$I = -\frac{e^2}{m} \int \tau \mathbf{v} \left(\frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathcal{E} \right) d\mathbf{v} - \frac{e^2}{mc} \int \tau \mathbf{v} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v}. \quad (7.3)$$

Первый интеграл соответствует обычной электропроводности [в соответствии с выражением (5.2)]:

$$-\frac{e^2}{m} \int \tau \mathbf{v} \left(\frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} \cdot \mathcal{E} \right) d\mathbf{v} = \sigma \mathcal{E}. \quad (7.4)$$

Второй интеграл заслуживает несколько большего внимания. Как обсуждалось в § 3, при рассмотрении магнитных эффектов требуется явно вычислять отклонения функции распределения от равновесного распределения, так как равновесная часть производной $\partial N / \partial \mathbf{v}$ никакого вклада в эффект не дает. Используя выражение для вектора $\boldsymbol{\eta}$ при вычислении второго интеграла в (7.3), получаем

$$\int \tau \mathbf{v} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v} = \int \tau \mathbf{v} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v}. \quad (7.5)$$

Производную, стоящую в подынтегральном выражении, можно оценить, если начать исследовать уравнение (3.20). Так как в рассматриваемом случае $\nabla T = 0$, это уравнение имеет вид

$$\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta} = \frac{e\tau}{m} \mathcal{E} \cdot \frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} + \frac{e\tau}{mc} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}}. \quad (7.6)$$

Предположим, что магнитное поле мало, так что главный вклад в (7.6) дает первый член в правой части. Тогда в первом приближении при дифференцировании произведения $(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})$ вторым членом в правой части полученного результата можно пренебречь, т. е. имеем

$$\frac{\partial (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}} = \frac{e\tau}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\mathcal{E} \cdot \frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} \right) \quad (\text{первое приближение}). \quad (7.7)$$

Но

$$\frac{\partial N^0}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v} \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon}, \quad (7.8)$$

и выражение (7.7) принимает вид

$$\frac{\partial (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}} = e\tau \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathcal{E} \cdot \mathbf{v}) = e\tau \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} \mathcal{E}. \quad (7.9)$$

Подставляя (7.9) в уравнение (7.6), получаем

$$\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta} = e\tau \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{v} + \frac{e^2 \tau^2}{mc} \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot [\mathbf{v} \times \mathbf{H}]. \quad (7.10)$$

Второе приближение можно найти, дифференцируя (7.10) по \mathbf{v} и считая все величины, кроме \mathbf{v} , постоянными. В результате находим

$$\frac{\partial (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\eta})}{\partial \mathbf{v}} = e\tau \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} \boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{e^2 \tau^2}{mc} \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} [\boldsymbol{\mathcal{E}} \times \mathbf{H}]. \quad (7.11)$$

Эту процедуру последовательных приближений можно продолжать до бесконечности. Для наших целей достаточно ограничиться приближением (7.11); подставив его в выражение (7.5), имеем

$$\int \tau \mathbf{v} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v} = e \int \tau^2 \mathbf{v} \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} d\mathbf{v} + \mathbf{a}(H^2), \quad (7.12)$$

где через $\mathbf{a}(H^2)$ обозначен интеграл, возникающий за счет второго члена в правой части (7.11). Так как

$$\mathbf{H} = H_z \mathbf{k} \quad \text{и} \quad \boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_x \mathbf{i} + \mathcal{E}_y \mathbf{j},$$

то, раскрывая произведение $[\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}$, приведем соотношение (7.12) к следующему виду:

$$\int \tau \mathbf{v} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v} = e \int \tau^2 \mathbf{v} \frac{\partial N^0}{\partial \varepsilon} (v_y \mathcal{E}_x - v_x \mathcal{E}_y) d\mathbf{v} H_z + \mathbf{a}(H^2). \quad (7.13)$$

Теперь к первому интегралу в правой части (7.13) можно применить формулу разложения в ряд фермиевского интеграла; в результате находим

$$\int \tau \mathbf{v} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial N}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v} = \frac{\tau(\mu)}{e} \sigma H_z (\mathcal{E}_y \mathbf{i} - \mathcal{E}_x \mathbf{j}) + \mathbf{a}(H^2). \quad (7.14)$$

Наконец можно подставить выражения (7.4) и (7.14) в уравнение (7.3) и получить выражение для тока

$$\mathbf{I} = \sigma \boldsymbol{\mathcal{E}} - \frac{e H_z \tau(\mu) \sigma}{mc} (\mathcal{E}_y \mathbf{i} - \mathcal{E}_x \mathbf{j}) + \mathbf{a}(H^2). \quad (7.15)$$

Из (7.15) можно найти (с учетом того, что $I_y = I_z = 0$) следующие выражения для составляющих тока и поля:

$$I_x = \sigma \mathcal{E}_x - \frac{e H_z \tau(\mu) \sigma}{mc} \mathcal{E}_y + a_x(H^2), \quad (7.16)$$

$$\mathcal{E}_y = -\frac{e H_z \tau(\mu)}{mc} \mathcal{E}_x + \frac{a_y(H^2)}{\sigma}. \quad (7.17)$$

Э. д. с. Холла содержит член, линейный по H_z . Не так обстоит дело для тока. Наинизшая степень магнитного поля, которая входит в выражение для тока, равна 2, в чем можно убедиться,

если подставить выражение (7.17) для \mathcal{E}_y в выражение (7.16). Поскольку мы постулировали, что магнитное поле мало, членами, квадратичными по H_z , можно пренебречь. Тогда из выражений (7.16) и (7.17) вытекает

$$I_x = \sigma \mathcal{E}_x, \quad (7.18)$$

$$\mathcal{E}_y = - \frac{eH_z \tau (\mu)}{mc} \mathcal{E}_x, \quad (7.19)$$

а коэффициент Холла оказывается равным

$$R_H = - \frac{e\tau (\mu)}{mc\sigma}, \quad (7.20)$$

или [после подстановки выражения (5.12) для проводимости σ]

$$R_H = - \frac{1}{nec}. \quad (7.21)$$

В выражение для коэффициента Холла входят только плотность электронов, скорость света (в вакууме) и заряд электрона. Более того, если ток переносится дырками, а не электронами, единственное изменение в выражении (7.21) состоит в замене $-e$ на $+e$. Коэффициент Холла, таким образом, отрицателен в случае электронной проводимости и положителен в случае дырочной. Следовательно, измеряя коэффициент Холла, мы получаем информацию как о знаке заряда носителей, так и о плотности свободных электронов.

§ 8. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

В теории, развиваемой до сих пор в настоящей главе, предполагалось, что в системе присутствует только один тип свободных носителей, а именно электроны. Очевидно, однако, что возможно обобщение теории на системы, содержащие и электроны и дырки (дырки рассматриваются как частицы). Это можно сделать, если вывести выражения для потока в случае дырок таким же образом, как они выводились в случае электронов. Полный поток тогда будет равен сумме потоков электронов и дырок. Выполняя такую программу при расчете электропроводности, получим, что проводимость полупроводника, имеющего дырки и электроны, дается формулой, содержащей два члена, аналогичных (5.2). Электронную и дырочную проводимости можно рассматривать по отдельности, а затем объединить в одно выражение. В случае электронной проводимости выражение (5.2) можно записать в виде

$$\sigma_e = - \frac{e^2}{m} \int \tau v_x \frac{\partial N_c}{\partial v_x} dv, \quad (8.1)$$

где N_c — функция распределения электронов проводимости по скоростям (с учетом направления) в единичном объеме; интегрирование в (8.1) производится по всем состояниям зоны проводимости. Функция N_c представляет собой функцию $N_c(\varepsilon)/V$ [см. формулу (10.2) из гл. 3], выраженную через плотность состояний [см. формулу (10.3) из гл. 3]. Если энергию электронов в зоне проводимости измерять от дна зоны E_c , так что шкала энергий ε' определяется соотношением

$$\varepsilon' = \varepsilon - E_c, \tag{8.2}$$

то выражение (10.2) из гл. 3 можно записать следующим образом:

$$N_c(\varepsilon') = \frac{\omega_c(\varepsilon')}{e^{(\varepsilon' - \mu')/kT} + 1} = \omega_c(\varepsilon') f(\varepsilon'), \tag{8.3}$$

где

$$\mu' = \mu - E_c, \tag{8.4}$$

а функция распределения имеет в точности такой же вид, как и в предыдущих параграфах этой главы. Это означает, что преобразования, приводящие от выражения (5.2) к (5.9), остаются в силе, и мы имеем

$$\sigma_e = -\frac{8\pi m_c^2 e^2}{3h^3} \int_0^\infty \tau v^3 \frac{\partial f(\varepsilon')}{\partial \varepsilon'} d\varepsilon'. \tag{8.5}$$

Кинетическая энергия равна $m_c v^2/2 = \varepsilon'$, так что выражение (8.5) примет вид

$$\sigma_e = -\frac{8\pi m_c^2 e^2}{3h^3} \left(\frac{2}{m_c}\right)^{1/2} \int_0^\infty \tau \varepsilon'^{1/2} \frac{\partial f(\varepsilon')}{\partial \varepsilon'} d\varepsilon'. \tag{8.6}$$

Чтобы вычислить интеграл в правой части (8.6), обратимся к статистике Больцмана, так как экспонента, фигурирующая в выражении (8.3), много больше единицы [см. формулу (10.7) из гл. 3]. Тогда

$$f(\varepsilon') = e^{(\mu' - \varepsilon')/kT}, \tag{8.7}$$

$$\frac{\partial f(\varepsilon')}{\partial \varepsilon'} = -\frac{1}{kT} e^{(\mu' - \varepsilon')/kT}. \tag{8.8}$$

Более того, предположим, что τ — постоянная, которую мы обозначим τ_c . Это не слишком грубое приближение, так как подинтегральное выражение имеет наибольшее значение вблизи

дна зоны и быстро убывает с увеличением ϵ' . Теперь интеграл становится равным

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \tau \epsilon'^{3/2} \frac{\partial f(\epsilon')}{\partial \epsilon'} d\epsilon' &= -\frac{\tau_c}{kT} e^{\mu'/kT} \int_0^{\infty} \epsilon'^{3/2} e^{-\epsilon'/kT} d\epsilon' = \\ &= -\tau_c (kT)^{3/2} e^{\mu'/kT} \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-x} dx = \\ &= -\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \tau_c (kT)^{3/2} e^{\mu'/kT}. \end{aligned}$$

Следовательно, формула (8.6) принимает вид

$$\sigma_e = \frac{4(2\pi^3 m_c)^{1/2} e^2 \tau_c}{h^3} (kT)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/kT}. \quad (8.9)$$

Используя в формуле (8.6) выражение (10.11) из гл. 3 для плотности электронов проводимости, получаем

$$\sigma_e = \frac{ne^2 \tau_c}{m_c}. \quad (8.10)$$

Отметим, что по форме это выражение совпадает с выражением (5.12).

Вычислим теперь точно тем же методом дырочную проводимость σ_h . Вместо (8.3) имеем

$$N_h(\epsilon'') = \omega_v(\epsilon'') f(\epsilon''), \quad (8.11)$$

где

$$\begin{aligned} f(\epsilon'') &= \frac{1}{e^{(\epsilon'' - \mu'')/kT} + 1}, \\ \epsilon'' &= E_v - \epsilon, \\ \mu'' &= E_v - \mu. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Считаем, что дырки подчиняются статистике Больцмана. Полагая далее, что τ — постоянная, которую мы обозначим τ_v , и повторяя предыдущие выкладки, получим [используя формулу (10.12) из гл. 3] выражение для дырочной проводимости

$$\sigma_h = \frac{pe^2 \tau_v}{m_v}. \quad (8.13)$$

Полная проводимость собственного полупроводника есть сумма выражений (8.10) и (8.13):

$$\sigma = e^2 \left[\frac{\tau_c}{m_c} n + \frac{\tau_v}{m_v} p \right]. \quad (8.14)$$

Подставляя выражение (10.15) из гл. 3 в (8.14), получаем температурную зависимость проводимости:

$$\sigma = A(T) e^{-E_g/2kT}, \quad (8.15)$$

где $A(T)$ определяется формулой

$$A(T) = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_c m_v)^{3/4} \left(\frac{\tau_c}{m_c} + \frac{\tau_v}{m_v} \right). \quad (8.16)$$

Из выражения (8.15) следует, что проводимость собственного полупроводника экспоненциально растет с ростом температуры. Используя это выражение, можно из данных по измерению зависимости проводимости σ от температуры T вычислить энергию E_g . Множитель $A(T)$ есть функция, слабо меняющаяся с температурой. Установить точную зависимость σ от температуры можно, если известны значения времен релаксации; однако в любом случае доминирует экспоненциальный множитель, и величину E_g можно определить с достаточной точностью из графика зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$.

Важно отметить существенную разницу развиваемой здесь теории и аналогичной теории для металлов. В конечные формулы для металлов входит только значение времени релаксации для электронов на уровне Ферми $\tau(\mu)$ и не нужно знать вид функциональной зависимости времени релаксации τ от энергии. В полупроводниках, однако, если мы должны точно вычислять встречающиеся интегралы, знать вид зависимости τ от ϵ необходимо. Мы, выводя выражения (8.10) и (8.13), предположили, что τ — постоянная. На самом деле это не лучший выбор, который мы могли сделать. Квантовомеханическое исследование процесса рассеяния электронов на колебаниях решетки в полупроводниках показывает, что время релаксации τ пропорционально $\epsilon^{-1/2}$, т. е. обратно пропорционально скорости. Следовательно, произведение $v \cdot \tau$ является постоянной, и мы можем определить некоторую длину λ_e , не зависящую от энергии:

$$\lambda_e = v\tau. \quad (8.17)$$

Поскольку τ соответствует среднему времени, проходящему между электрон-фононными столкновениями, величину λ_e можно интерпретировать как среднюю длину свободного пробега. Рассчитаем электронную проводимость, используя соотношение (8.17) вместо предположения $\tau = \text{const}$. Теперь интеграл в формуле (8.6) (мы заменили τ на λ_e/v) имеет вид

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \tau \epsilon^{3/2} \frac{\partial f(\epsilon')}{\partial \epsilon'} d\epsilon' &= -\frac{\lambda_e}{kT} e^{\mu'/kT} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'^{3/2}}{v} e^{-\epsilon'/kT} d\epsilon' = \\ &= -\frac{\lambda_e}{kT} \left(\frac{m_c}{2} \right)^{1/2} e^{\mu'/kT} \int_0^{\infty} \epsilon' e^{-\epsilon'/kT} d\epsilon' = \\ &= -\lambda_e kT \left(\frac{m_c}{2} \right)^{1/2} e^{\mu'/kT}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Подставив (8.18) в выражение (8.6) и используя (10.11) из гл. 3, получим выражение для проводимости:

$$\sigma_e = \frac{4e^2 \lambda_e n}{3 (2\pi m_c kT)^{1/2}}. \quad (8.19)$$

Выражение (8.19) будет иметь тот же вид, что и выражение (8.10), если мы определим τ_c следующим образом:

$$\tau_c \rightleftharpoons \frac{4\lambda_e m_c}{3 (2\pi m_c kT)^{1/2}}. \quad (8.20)$$

Аналогично, если мы примем, что средняя длина свободного пробега для дырок $\lambda_h = \tau v$ — величина постоянная, то выражение для дырочной проводимости приобретет вид

$$\sigma_h = \frac{4e^2 \lambda_h p}{3 (2\pi m_v kT)^{1/2}}, \quad (8.21)$$

тогда полная проводимость вместо выражения (8.14) будет определяться формулой

$$\sigma = \frac{4e^2}{3 (2\pi kT)^{1/2}} \left(\frac{\lambda_e}{m_c^{1/2}} n + \frac{\lambda_h}{m_v^{1/2}} p \right). \quad (8.22)$$

Рассматривая случай собственного полупроводника $n = p$ и используя выражение (10.15) из гл. 3, получаем

$$\sigma = A'(T) e^{-E_g/2kT}, \quad (8.23)$$

где

$$A'(T) = \frac{16\pi kT e^2}{h^3} (m_c m_v)^{3/4} \left[\frac{\lambda_e}{m_c^{1/2}} + \frac{\lambda_h}{m_v^{1/2}} \right]. \quad (8.24)$$

Отметим, что при выводе формулы для проводимости (8.23) то обстоятельство, что полупроводник является полупроводником собственного типа, мы использовали только при переходе от выражения (8.22) к (8.23) (мы считали, что $n = p$). Это означает, что выражение (8.22) сохраняет силу и для несобственных полупроводников. Концентрации электронов и дырок для них будут определяться выражениями (10.11) и (10.12) из гл. 3, но положение уровня Ферми будет зависеть от количества примесей.

Непосредственно применяя методы § 7 настоящей главы, т. е. заменяя функцию распределения приближенным распределе-

нием Больцмана и делая предположение о постоянстве средней длины свободного пробега, можно рассчитать коэффициент Холла в полупроводниках. Предлагаем читателю показать, что в случае электронной проводимости в полупроводниках

$$R_H = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{\text{пес}}, \quad (8.25)$$

в то время как для дырочной проводимости

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{\text{пес}}. \quad (8.26)$$

УПОРЯДОЧИВАЮЩИЕСЯ СПЛАВЫ

§ 1. УПОРЯДОЧИВАЮЩИЕСЯ СТРУКТУРЫ

Бинарная структура определяется как двухкомпонентный кристалл, обладающий следующими свойствами:

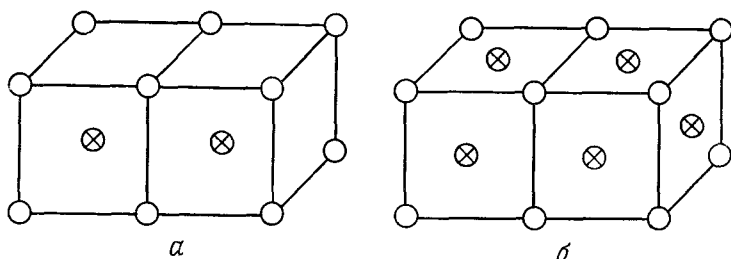
1. При абсолютном нуле температуры бинарная структура состоит из двух взаимопроникающих подрешеток, причем каждая из них содержит в узлах атомы только одного типа, т. е. соответствующие каждому из компонент. В этом случае говорят, что структура полностью упорядочена.

2. При достаточно высоких температурах оба типа атомов распределены по узлам обеих подрешеток хаотическим образом. В этом случае структура находится в полностью разупорядоченном состоянии.

Два примера упорядоченных структур представлены на фиг. 5.1. На фиг. 5.1, *a* изображена структура β -латуни (CuZn). Если считать оба типа атомов одинаковыми, то структура является объемноцентрированной кубической (о.ц.к.). Такая структура состоит из двух взаимопроникающих простых кубических (п.к.) подрешеток: одной, образованной узлами, находящимися в вершинах куба, а другой, образованной узлами, находящимися в центре куба. В полностью упорядоченном состоянии все центры единичных кубов о.ц.к. структуры заняты атомами одного типа (например, Cu), в то время как в вершинах куба находятся атомы другого типа (например, Zn). Обе подрешетки совершенно эквивалентны друг другу, и поэтому несущественно, какой из типов атомов мы припишем данной подрешетке. В полностью разупорядоченном состоянии каждый из узлов может быть занят атомом любого типа, и вероятность того, что данный узел занят атомом определенного типа, равна $1/2$.

На фиг. 5.1, *б* изображена структура Cu_3Au . Структура является гранецентрированной кубической. Ее можно представить как состоящую из двух подрешеток: одной, образованной узлами, находящимися в вершинах куба, а другой, образованной узлами, находящимися в центрах граней куба. Вершины куба образуют п.к. подрешетку, в то время как центры граней куба образуют объемноцентрированную тетрагональную (о.ц.т.) подрешетку. Подрешетка о.ц.т. содержит в 3 раза больше узлов, чем п.к. подрешетка. В полностью упорядоченном состоянии

все узлы п. к. подрешетки заняты атомами Au, а все узлы о. ц. т. подрешетки заняты атомами Cu. В отличие от структуры β -латуни в случае Cu_3Au две подрешетки не являются эквивалентными. В полностью разупорядоченном состоянии, когда каждый из атомов может занимать любой узел, вероятность того, что в выбранном наудачу узле решетки находится атом Au, равна $1/4$, в то время как вероятность обнаружения в этом узле атома Cu равна $3/4$.



Фиг. 5.1. Решетки упорядоченных структур.
 а — о. ц. т. решетка β -латуни; б — г. ц. к. решетка Cu_3Au .

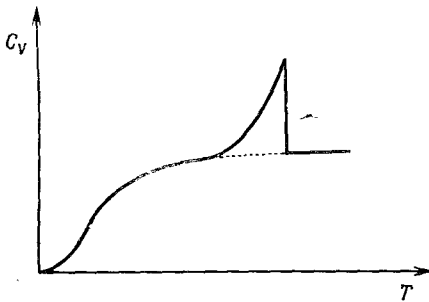
§ 2. ПЕРЕХОД ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК

Рассмотрим сплав AB типа β -латуни¹⁾, который при абсолютном нуле находится в полностью упорядоченном состоянии. Тогда энергия кристалла в упорядоченном состоянии должна быть меньше энергии кристалла в разупорядоченном состоянии. Это означает, что связи типа AB энергетически выгодней связей типа AA или BB . Если температура выше абсолютного нуля, то под действием тепловых колебаний может нарушаться полностью упорядоченное состояние кристалла, при этом в некоторых местах образуются связи типа AA и BB . Это обусловлено тем, что энтропия разупорядоченного состояния кристалла больше энтропии упорядоченного состояния. При данной температуре свободная энергия кристалла минимальна, и вследствие того, что рост энтропии компенсирует увеличение внутренней энергии, кристалл будет частично упорядоченным. Степень порядка уменьшается с ростом температуры, и должна существовать такая температура, выше которой упорядочение практически отсутствует. Однако изменение степени порядка можно наблюдать, если только энергия упорядоченного состояния не намного меньше энергии неупорядоченного состояния. Если разница энергий этих двух состояний слишком велика, то кристалл остается упорядоченным вплоть до точки плавления.

¹⁾ То есть двухкомпонентный сплав, содержащий одинаковое количество атомов типа A и типа B . — *Прим. ред.*

Такая ситуация имеет место, например, у кристалла хлористого натрия, который можно рассматривать как упорядоченный сплав (Na^+Cl^-) с энергией упорядочения¹⁾, значительно превышающей kT_m (T_m — температура плавления). Можно ожидать, что сплавы, способные к упорядочению, обладают в разупорядоченном состоянии энергией, превышающей энергию упорядоченного состояния на величину, меньшую, чем тепловая энергия в точке плавления.

В ряде сплавов переход порядок — беспорядок может наблюдаться непосредственно методами рентгеновской дифракции.



Фиг. 5.2. Зависимость теплоемкости упорядоченного кристалла от температуры.

Упорядоченное расположение атомов компонентов сплава при низких температурах приводит к появлению сверхструктурных линий на дифракционной картине, которые не наблюдаются при высоких температурах. Переход кристалла из упорядоченного в неупорядоченное состояние сопровождается изменениями ряда его физических свойств, наиболее важным из которых является существование аномально

высокой теплоемкости в точке перехода. Если измерять теплоемкость упорядочивающегося сплава в зависимости от температуры, то при низких температурах наблюдается типичная дебаевского вида кривая зависимости теплоемкости от температуры. Однако при повышении температуры достигается область, в которой теплоемкость быстро возрастает (фиг. 5.2), отклоняясь от кривой Дебая, а затем при некоторой хорошо определенной критической температуре внезапно падает до значения, характерного для нормального кристалла.

Переход порядок — беспорядок является типичным кооперативным явлением, для которого характерно то обстоятельство, что чем ближе к переходу находится система, тем легче этот переход осуществляется. Качественное понимание характера этой кооперативной перестройки может быть основано на том, что связи AB энергетически более выгодны, чем связи AA или BB . Рассмотрим сначала полностью упорядоченный сплав AB ,

¹⁾ Энергия упорядочения определяется в приближении ближайших соседей формулой (4.13), которая позволяет получить оценку того изменения энергии, которое необходимо для перехода от полностью неупорядоченного состояния к упорядоченной структуре. — *Прим. ред.*

содержащий две подрешетки α и β , причем все атомы A находятся в узлах α и все атомы B в узлах β . Пусть далее место атома B в узле β занимает атом A . Этот «неправильный» атом A окружен узлами α . Но поскольку образование связи AB энергетически более выгодно, чем связи AA , то последующая замена атома A атомом B в одном из этих узлов α , т. е. по соседству с неправильным атомом A , требует меньше энергии, чем ее потребовалось бы в случае, если бы исходный узел β был занят атомом B . Таким образом, существование некоторого беспорядка в кристалле благоприятствует дальнейшему разупорядочению. Следовательно, когда мы повышаем температуру, то одно и то же приращение температуры все больше и больше увеличивает беспорядок, это приводит к резкому всплеску на кривой, показанному на фиг. 5.2.

При теоретическом анализе явления упорядочения методами статистической механики необходимо установить количественную меру степени порядка, определить ее зависимость от температуры и рассмотреть влияние степени порядка на термодинамические свойства системы.

§ 3. ОПИСАНИЕ СТЕПЕНИ ПОРЯДКА

Рассмотрим двухкомпонентный упорядочивающийся сплав состава A_nB_m . В полностью упорядоченном состоянии все атомы A находятся в узлах одной подрешетки (обозначенных α), а все атомы B — в узлах другой подрешетки (обозначенных β).

Для частично упорядоченного состояния такое распределение атомов по подрешеткам не имеет места, и нам следует определить число атомов каждого типа в каждой из подрешеток. Пусть

$N_{A\alpha}$ — число атомов A в узлах α ,

$N_{A\beta}$ — число атомов A в узлах β ,

$N_{B\beta}$ — число атомов B в узлах β ,

$N_{B\alpha}$ — число атомов B в узлах α ,

N_A — полное число атомов A в кристалле,

N_B — полное число атомов B в кристалле,

N — полное число атомов в кристалле,

$$\gamma_A = \frac{n}{n+m} \text{ — доля атомов } A \text{ в кристалле,}$$

$$\gamma_B = \frac{m}{n+m} \text{ — доля атомов } B \text{ в кристалле.}$$

Очевидно выполнение следующих соотношений:

$$N_A + N_B = N, \quad (3.1)$$

$$\gamma_A + \gamma_B = 1, \quad (3.2)$$

$$N_{A\alpha} + N_{B\alpha} = N_{A\alpha} + N_{A\beta} = N_A = \gamma_A N, \quad (3.3)$$

$$N_{A\beta} + N_{B\beta} = N_{B\alpha} + N_{B\beta} = N_B = \gamma_B N. \quad (3.4)$$

Из соотношения (3.3) или (3.4) также следует

$$N_{A\beta} = N_{B\alpha}. \quad (3.5)$$

Доля узлов данной подрешетки, занятых атомами данного типа, определяется следующим образом:

$$f_{A\alpha} = \frac{N_{A\alpha}}{\gamma_A N}, \quad (3.6)$$

$$f_{A\beta} = \frac{N_{A\beta}}{\gamma_B N}, \quad (3.7)$$

$$f_{B\beta} = \frac{N_{B\beta}}{\gamma_B N}, \quad (3.8)$$

$$f_{B\alpha} = \frac{N_{B\alpha}}{\gamma_A N}. \quad (3.9)$$

В полностью упорядоченном кристалле $f_{A\alpha} = f_{B\beta} = 1$, тогда как в полностью разупорядоченном кристалле $f_{A\alpha} = \gamma_A$ и $f_{B\alpha} = \gamma_B$. Определим теперь параметр R соотношением

$$R \equiv \frac{f_{A\alpha} - \gamma_A}{1 - \gamma_A}. \quad (3.10)$$

Ясно, что $R = 1$ в случае полного порядка и $R = 0$ в случае полного беспорядка. Из выражений (3.3)–(3.5) также следует

$$\gamma_A (1 - f_{A\alpha}) = \gamma_B (1 - f_{B\beta}); \quad (3.11)$$

используя это соотношение, легко преобразовать выражение (3.10) к виду

$$R = \frac{f_{B\beta} - \gamma_B}{1 - \gamma_B}. \quad (3.12)$$

Следовательно, параметр R инвариантен по отношению к взаимной перестановке $(A\alpha) \leftrightarrow (B\beta)$. Он определяет степень порядка, характеризующую заселенность каждой подрешетки атомами «правильного» (своего) типа и называется *параметр*

ром дальнего порядка, поскольку его величина ничего не говорит нам о локальном окружении некоторого выбранного атома.

Альтернативным методом описания степени порядка является подсчет числа пар ближайших соседей типа AB . Число пар атомов разного типа достигает максимума в полностью упорядоченном кристалле и минимума в полностью разупорядоченном. Такое описание носит существенно локальный характер, поскольку оно отражает не заселенность подрешеток в целом, а конфигурацию ближайшего окружения. Пусть Q_{AB} — число таких пар атомов, в которых атом A находится в узле α и атом B — в соседнем узле β . Аналогично Q_{BA} — число пар с атомом B в узле α и атомом A в узле β . Тогда доля пар, составленных из атомов разного типа в кристалле, равна

$$q \equiv \frac{Q_{AB} + Q_{BA}}{Q}, \quad (3.13)$$

где Q — полное число пар атомов в кристалле, определяемое соотношением

$$Q = Q_{AB} + Q_{BA} + Q_{AA} + Q_{BB} = \frac{1}{2} zN. \quad (3.14)$$

В этом выражении Q_{AA} и Q_{BB} — числа пар атомов AA и BB соответственно, а z — координационное число ($z = 8$ для β -латуни; $z = 12$ для Cu_3Au). В полностью упорядоченном состоянии q достигает своего максимального значения q_m , а в полностью неупорядоченном состоянии q имеет минимальное значение q_0 . Параметр ближнего порядка σ определяется формулой

$$\sigma \equiv \frac{q - q_0}{q_m - q_0}. \quad (3.15)$$

Для сплава состава AB (например, β -латуни) $q_m = 1$ и $q_0 = 1/2$, так что определение (3.15) принимает вид

$$\sigma = 2q - 1. \quad (3.16)$$

Параметр ближнего порядка равен нулю для полностью неупорядоченного состояния и единице для полностью упорядоченного, но это единственные две точки, где он равен параметру дальнего порядка. Для определения конфигурационного состояния кристалла следует занумеровать узлы решетки и указать тип атома, занимающего каждый узел. Ясно, что заданному набору чисел заполнения подрешеток [$N_{A\alpha}$, $N_{A\beta}$, $N_{B\alpha}$, $N_{B\beta}$] может соответствовать большое количество различных конфигурационных состояний атомов и много различных наборов [Q_{AA} , Q_{BB} , Q_{AB} , Q_{BA}] может соответствовать данному набору величин N . Следовательно, параметр дальнего порядка должен быть функцией среднего значения параметра ближнего порядка,

причем среднее берется по всем конфигурационным состояниям, разрешенным при данном наборе $[N_{A\alpha}, \dots]$. Легко получить связь между параметром дальнего порядка и средним значением параметра ближнего порядка, если предположить, что средняя вероятность того, что данная пара образована атомами разного типа, равна произведению вероятностей двух событий: данный узел занят атомом какого-либо определенного типа, и соседний узел занят атомом другого типа¹⁾. Таким образом, если числа $N_{A\alpha}$, $N_{B\beta}$ и т. д. заданы, то вероятность того, что в каком-то узле α находится атом A , есть просто

$$f_{A\alpha} = \frac{N_{A\alpha}}{\gamma_A N},$$

так как число узлов α и есть $\gamma_A N$. Вероятность того, что соседний узел β занят атомом типа B , равна

$$f_{B\beta} = \frac{N_{B\beta}}{\gamma_B N}.$$

Произведение этих двух вероятностей есть как раз средняя вероятность того, что атом A находится в узле α и атом B — в соседнем узле β , т. е.

$$\frac{\bar{Q}_{AB}}{Q} = f_{A\alpha} f_{B\beta}, \quad (3.17)$$

где \bar{Q}_{AB} — среднее значение Q_{AB} для состояний, соответствующих данному набору величин N .

Аналогично

$$\frac{\bar{Q}_{BA}}{Q} = f_{B\alpha} f_{A\beta}, \quad (3.18)$$

так что

$$\bar{q} = \frac{\bar{Q}_{AB} + \bar{Q}_{BA}}{Q} = f_{A\alpha} f_{B\beta} + f_{B\alpha} f_{A\beta}. \quad (3.19)$$

Величины f можно выразить через параметр дальнего порядка R следующим образом: из соотношений (3.10) и (3.12) мы определяем $f_{A\alpha}$ и $f_{B\beta}$

$$f_{A\alpha} = \gamma_A + \gamma_B R, \quad (3.20)$$

$$f_{B\beta} = \gamma_B + \gamma_A R; \quad (3.21)$$

¹⁾ Автор разъясняет смысл получаемых средних значений на стр. 209. Фактически предполагается, что все конфигурации пар равновероятны. Анализ связи параметров дальнего и ближнего порядков с учетом корреляции см. в работе [27]. — *Прим. ред.*

далее, используя соотношения (3.3) и (3.4), величины $f_{B\alpha}$ и $f_{A\beta}$ можно записать в виде

$$f_{B\alpha} = \frac{\gamma_B}{\gamma_A} [1 - f_{B\beta}], \quad (3.22)$$

$$f_{A\beta} = \frac{\gamma_A}{\gamma_B} [1 - f_{A\alpha}]. \quad (3.23)$$

Последние соотношения в комбинации с выражениями (3.20) и (3.21) принимают вид

$$f_{B\alpha} = \gamma_B (1 - R), \quad (3.24)$$

$$f_{A\beta} = \gamma_A (1 - R). \quad (3.25)$$

Теперь, подставляя соотношения (3.20), (3.21), (3.24) и (3.25) в равенство (3.19), получаем

$$\bar{q} = 2\gamma_A\gamma_B + (\gamma_A - \gamma_B)^2 R + 2\gamma_A\gamma_B R^2. \quad (3.26)$$

Согласно определению (3.15), среднее значение параметра ближнего порядка есть

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{q} - q_0}{q_m - q_0}; \quad (3.27)$$

подстановка (3.26) в (3.27) дает искомое соотношение между R и $\bar{\sigma}$. В частном случае сплава состава AB $\gamma_A = \gamma_B = 1/2$ и (3.26) принимает вид

$$\bar{q} = \frac{1}{2} (1 + R^2); \quad (3.28)$$

при этом

$$\bar{\sigma} = 2\bar{q} - 1, \quad (3.29)$$

так что

$$\bar{\sigma} = R^2. \quad (3.30)$$

Выражения (3.26) и (3.27) можно использовать, чтобы вычислить значения q_0 и q_m . В самом деле, когда $R = 1$, $\bar{\sigma}$ может быть равно единице только в том случае, если $\bar{q} = q_m$, а когда $R = 0$, то $\bar{\sigma}$ может быть нулем только в том случае, если $\bar{q} = q_0$. Подставляя эти условия в выражения (3.26) и (3.27), получаем

$$q_0 = 2\gamma_A\gamma_B, \quad (3.31)$$

$$q_m = (\gamma_A + \gamma_B)^2. \quad (3.32)$$

Необходимо подчеркнуть, что рассмотренные выше средние не есть средние по состояниям, как они понимаются в статистической механике. Они суть простые арифметические средние по всем конфигурациям, допустимым при данном значении R ¹⁾. (Такие средние будут в этой главе обозначаться чертой сверху.)

¹⁾ См. примечание на стр. 208. — Прим. ред.

Следовательно, отношение между параметрами дальнего и ближнего порядков, выражаемое формулой (3.30), в общем неверно для статистико-термодинамических значений рассматриваемых величин, если не ограничиться рамками приближения Брэгга — Вильямса, которое мы изложим позднее.

Параметры дальнего и ближнего порядков представляют собой удовлетворительный исходный пункт для описания упорядочивающихся систем. Следующая наша задача состоит в том, чтобы включить это описание в рамки статистической механики, после чего мы сможем определить термодинамические величины. Выполняя эту программу, мы будем детально исследовать только сплав AB состава 50—50; обобщение теории на более сложные системы осуществляется в принципе довольно простым образом.

§ 4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

Центральная проблема статистической механики упорядочивающихся систем состоит в вычислении статистической суммы. В теории монокристаллов нет нужды рассматривать заселенность узлов решетки, поскольку перестановка двух одинаковых атомов не изменяет квантового состояния кристалла. Однако в случае упорядочивающихся сплавов необходимо принять во внимание распределение атомов различных типов по узлам решетки. Это можно сделать, если рассмотреть канонический ансамбль, элементы которого — кристаллы с одинаковым значением параметра дальнего порядка R . При определенных приближениях можно вычислить статистическую сумму этого ансамбля. Затем по известной статистической сумме мы определим свободную энергию кристалла при заданном значении параметра дальнего порядка. Для вычисления равновесного значения параметра порядка R при различных температурах мы должны минимизировать выражение для свободной энергии по величине R .

Если $Z(R)$ — статистическая сумма кристалла с данным параметром дальнего порядка, то

$$Z(R) = \sum_{k, v} e^{-[W_k + E_v^k]/kT}, \quad (4.1)$$

где W_k — потенциальная энергия кристалла, находящегося в k -м конфигурационном состоянии (для данного значения R), вычисленная при условии, что все атомы кристалла находятся в покое, а E_v^k — энергия v -го колебательного состояния кристалла, находящегося в k -м конфигурационном состоянии. Эта энер-

гия выражается формулой

$$E_v^k(R) = \sum_{j=1}^{\infty} \left(n_j + \frac{1}{2} \right) h\nu_j^k, \quad (4.2)$$

где n_j — целые числа, определяющие квантовые уровни нормальных колебательных мод, и ν_j^k — частота j -й нормальной моды кристалла в k -м конфигурационном состоянии. Связанная с колебаниями статистическая сумма кристалла, находящегося в заданном конфигурационном состоянии, вычисляется без труда (см. § 3 гл. 2) и дается следующим выражением:

$$Z_v^k(R) \equiv \sum_v e^{-E_v^k/kT} = e^{-\varepsilon_0^k/kT} \prod_{j=1}^{3N} \left(1 - e^{-h\nu_j^k/kT} \right)^{-1}, \quad (4.3)$$

где ε_0^k — энергия нулевых колебаний кристалла, находящегося в k -м конфигурационном состоянии. Если мы перепишем выражение (4.1) в виде

$$Z(R) = \sum_k Z_v^k(R) e^{-W_k/kT}, \quad (4.4)$$

то станет совершенно ясно, что для полного вычисления $Z(R)$ требуется провести анализ зависимости частот нормальных мод от конфигурационного состояния. Такой анализ было бы очень трудно выполнить, и фактически до настоящего времени не построена общая теория, в которой исследовались бы колебания для различных конфигурационных состояний. Вместо этого обычно предполагается, что проблемы, связанные с вычислением колебательного и конфигурационного вкладов, можно разделить. Такое разделение выполняется путем введения конфигурационной статистической суммы, определяемой соотношением

$$Z_c = \sum_k e^{-W_k/kT}. \quad (4.5)$$

Затем предполагается, что термодинамические функции кристалла являются суммой величин, вычисленных с помощью Z_c и соответствующих величин, полученных при рассмотрении колебаний. На практике это означает, что при анализе экспериментальных данных нужно сделать некоторую оценку вклада колебательного движения в эти данные и вычесть этот вклад из результата измерений. Величина, полученная после вычитания, сравнивается с теоретической величиной, базирующейся на вычислении Z_c . Подобный подход может быть успешным только в том случае, если колебательная статистическая сумма значительно менее чувствительна к степени порядка, чем конфигурационная статистическая сумма. В том, что это утверждение

приблизительно верно, можно убедиться на примере β -латуни, в которой влияние порядка на теплоемкость наиболее ярко выражено при температурах от 550 до 750 К. В этом интервале температур для теплоемкости, связанной с колебательными степенями свободы, можно получить высокотемпературное приближение [формула (4.16) из гл. 2], главный член которого не зависит от спектра частот. Более того, в гл. 2 было показано, что термодинамические функции, особенно теплоемкость, на удивление не чувствительны к точному виду функции распределения. Следовательно, можно надеяться, что анализ, основанный на разделении конфигурационной и колебательной статистических сумм, приведет хотя бы к качественно правильному описанию явления упорядочения. Оказывается, что эта наша надежда оправдывается.

Чтобы получить параметр порядка в равновесной системе, мы просто минимизируем свободную энергию, полученную с помощью Z_c , по величине R , т. е. мы решаем уравнение

$$\frac{\partial A_c(R)}{\partial R} = 0, \quad (4.6)$$

где

$$A_c(R) = -kT \ln Z_c. \quad (4.7)$$

Равновесное значение R , найденное из (4.6), можно затем подставить в выражение для свободной энергии и найти равновесное значение свободной энергии.

Статистическую сумму Z_c нельзя вычислить до тех пор, пока неизвестны энергетические уровни W_k . Основное допущение, сделанное в теории упорядочения, состоит в том, что полная энергия считается равной сумме энергий парных взаимодействий ближайших соседей. Если $-v_{AA}$, $-v_{BB}$ и $-v_{AB}$ — энергии взаимодействия ближайших соседей для пар AA , BB и AB соответственно, то W_k дается следующим выражением:

$$W_k = -v_{AA}Q_{AA} - v_{BB}Q_{BB} - v_{AB}(Q_{AB} + Q_{BA}). \quad (4.8)$$

Энергии взаимодействия выбраны таким образом, что v_{AA} , v_{BB} и v_{AB} — положительные постоянные, поскольку за состояние с нулевой энергией выбрано состояние, в котором все атомы бесконечно далеко удалены друг от друга. Выражение (4.8) можно записать несколькими альтернативными способами, которые часто бывают полезными. Из (3.13) следует

$$Q_{AB} + Q_{BA} = qQ, \quad (4.9)$$

а из (3.14) и (4.9) —

$$Q_{AA} + Q_{BB} = Q(1 - q). \quad (4.10)$$

В сплаве AB состава 50—50 $Q_{AA} = Q_{BB}$, так что из (4.10) вытекает

$$Q_{AA} = Q_{BB} = \frac{Q}{2}(1 - q). \quad (4.11)$$

Подставляя (4.9) и (4.11) в (4.8), получаем

$$W_k = -\frac{Q}{2}(v_{AA} + v_{BB}) - qQ\left(v_{AB} - \frac{1}{2}v_{AA} - \frac{1}{2}v_{BB}\right). \quad (4.12)$$

Энергия упорядочения равна

$$v \equiv v_{AB} - \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}). \quad (4.13)$$

Эта величина определяет изменение энергии, происходящее при образовании пары AB в кристалле. Используя это определение, преобразуем выражение (4.12) к виду

$$W_k = \omega_0 - Q\varrho q, \quad (4.14)$$

где

$$\omega_0 \equiv -\frac{Q}{2}(v_{AA} + v_{BB}) \quad (4.15)$$

— средняя энергия чистых кристаллов A и B . Исходя из выражений (3.16) и (4.14), можно также выразить энергию через параметр ближнего порядка:

$$W_k = \omega_0 - \frac{Qv}{2}(1 + \sigma). \quad (4.16)$$

Другую часто используемую форму записи выражения для энергии можно получить, если каждому узлу приписать некоторый параметр S_i , принимающий значение $S_i = +1$, когда узел занят атомом A , и $S_i = -1$, когда узел занят атомом B . Тогда, учитывая, что произведение $S_i S_j$ всегда равно $+1$, если два соседних узла i и j заняты одинаковыми атомами, и $S_i S_j$ всегда равно -1 , если в этих узлах находятся разные атомы, запишем

$$\begin{aligned} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j &= Q_{AA} + Q_{BB} - (Q_{AB} + Q_{BA}) = \\ &= Q - 2(Q_{AB} + Q_{BA}) = Q(1 - 2q); \end{aligned} \quad (4.17)$$

здесь суммирование проводилось по всем парам ближайших соседей. Таким образом, имеем

$$qQ = \frac{1}{2}Q - \frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j; \quad (4.18)$$

подставив (4.18) в выражение (4.14), найдем

$$W_k = \omega_0 - \frac{Qv}{2} + \frac{v}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j, \quad (4.19)$$

или

$$W_k = -\frac{Q}{2} v_{AB} + \frac{v}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j. \quad (4.20)$$

Наконец, энергию можно записать еще одним способом (который иногда бывает полезным), если ввести два параметра α_i и β_j , такие, что $\alpha_i = 1$, когда i -й узел подрешетки α занят атомом A , и $\alpha_i = 0$, когда этот узел занят атомом B . Аналогично $\beta_j = 1$, когда j -й узел — подрешетки β занят атомом A , и $\beta_j = 0$, когда этот узел занят атомом B . Также положим $\lambda_{ij} = 1$, если i и j — ближайшие соседи, и $\lambda_{ij} = 0$ в противном случае. Тогда имеем

$$\sum_{i, j} \lambda_{ij} \alpha_i \beta_j = Q_{AA} = \frac{Q}{2} (1 - q), \quad (4.21)$$

так как в этой сумме слагаемые для каждой пары ближайших соседей типа AA , равны 1, а все остальные слагаемые равны нулю. Суммирование в (4.21) проводится по всем узлам обеих подрешеток. Объединяя выражения (4.21) и (4.14), получаем

$$W_k = w_0 - Qv + 2v \sum_{i, j} \lambda_{ij} \alpha_i \beta_j. \quad (4.22)$$

Точное вычисление статистической суммы, даваемой выражением (4.5), является очень трудной задачей. Нам необходимо знать число конфигурационных состояний, которые обладают заданной энергией при фиксированном параметре дальнего порядка. Комбинаторная проблема, которая должна быть решена, чтобы получить эту информацию, чрезвычайно сложная и для ее решения необходимо использовать приближенные методы. Два общих приближенных метода будут разобраны в данной главе.

§ 5. МЕТОД КИРКВУДА

В 1938 г. Кирквуд разработал метод, при помощи которого конфигурационную свободную энергию A_c можно представить в виде ряда по степеням параметра дальнего порядка. Обозначим через \bar{W} энергию, усредненную по всем микросостояниям в предположении, что они равновероятны, т. е.

$$\bar{W} = \frac{1}{g(R)} \sum_k W_k, \quad (5.1)$$

где $g(R)$ — полное число конфигурационных состояний, допустимых при данном значении R . Величину $g(R)$ легко вычислить, так как это есть просто число способов размещения $N_{A\alpha}$ атомов A и $N_{B\alpha}$ атомов B по узлам подрешетки α и $N_{A\beta}$ атомов A

и $N_{B\beta}$ атомов B по узлам подрешетки β . Поскольку мы ограничились рассмотрением сплавов состава AB , число узлов α равно числу узлов β , и $g(R)$ определяется следующим выражением:

$$g(R) = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}{N_{A\alpha}! N_{B\alpha}! N_{A\beta}! N_{B\beta}!}. \quad (5.2)$$

Используя соотношения (3.6) — (3.9) и (3.20), (3.21), (3.24) и (3.25) и вспоминая, что $\gamma_A = \gamma_B = 1/2$ для сплава AB , получаем

$$N_{A\alpha} = N_{B\beta} = \frac{N}{4}(1+R), \quad (5.3)$$

$$N_{A\beta} = N_{B\alpha} = \frac{N}{4}(1-R). \quad (5.4)$$

Используя (5.3) и (5.4), можно записать зависимость величины $g(R)$ от R в явном виде

$$g(R) = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}{\left[\frac{N}{4}(1+R)\right]! \left[\frac{N}{4}(1-R)\right]! \left[\frac{N}{4}(1+R)\right]! \left[\frac{N}{4}(1-R)\right]!}. \quad (5.5)$$

Разложим теперь экспоненту, фигурирующую в выражении для статистической суммы, в ряд Тейлора около значения \bar{W} :

$$\begin{aligned} e^{-W_k/kT} &= e^{-\bar{W}/kT} \left[1 - \frac{1}{kT}(W_k - \bar{W}) + \frac{1}{2} \frac{(W_k - \bar{W})^2}{(kT)^2} - \dots \right] = \\ &= e^{-\bar{W}/kT} \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{1}{kT} \right)^j \frac{(W_k - \bar{W})^j}{j!}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Если подставить (5.6) в выражение (4.5), то получим

$$Z_c = e^{-A_c/kT} = e^{-\bar{W}/kT} \sum_k \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{1}{kT} \right)^j \frac{(W_k - \bar{W})^j}{j!}. \quad (5.7)$$

Момент порядка j функции распределения энергии около среднего значения \bar{W} определяется как

$$M_j \equiv \frac{1}{g(R)} \sum_k (W_k - \bar{W})^j, \quad (5.8)$$

а, следовательно, выражение (5.7) можно записать в следующем виде.

$$e^{-A_c/kT} = g(R) e^{-\bar{W}/kT} \sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{1}{kT} \right)^j \frac{M_j}{j!}. \quad (5.9)$$

Напишем теперь разложение по степеням $x \equiv -1/(kT)$:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{n!} x^n = \ln \left(\sum_{j=0}^{\infty} \frac{M_j}{j!} x^j \right), \quad (5.10)$$

где коэффициенты B_n подлежат определению. Чтобы выразить B_n через M_j , продифференцируем обе части равенства (5.10) по x ; тогда получим

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{n}{n!j!} B_n M_j x^{n+j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{j}{j!} M_j x^{j-1}. \quad (5.11)$$

Значения B_n легко определяются, если приравнять коэффициенты при равных степенях x в правой и левой частях равенства (5.11):

$$\begin{aligned} B_1 M_0 &= M_1, \\ B_1 M_1 + B_2 M_0 &= M_2, \\ B_3 M_0 + 2B_2 M_1 + B_1 M_2 &= M_3, \\ B_4 M_0 + 3B_3 M_1 + 3B_2 M_2 + B_1 M_3 &= M_4, \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.12)$$

Но из определения моментов следует

$$\begin{aligned} M_0 &= 1, \\ M_1 &= 0, \end{aligned} \quad (5.13)$$

и решая систему (5.12) относительно величин B , получаем

$$\begin{aligned} B_1 &= 0, \\ B_2 &= M_2, \\ B_3 &= M_3, \\ B_4 &= M_4 - 3M_2^2, \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.14)$$

Подставляя решения (5.14) в формулу (5.10), заменяя x на $-1/(kT)$ и потенцируя, убеждаемся, что ряд, стоящий в правой части равенства (5.9), можно записать в следующем виде:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left(-\frac{1}{kT} \right)^j \frac{M_j}{j!} = \exp \left[\frac{M_2}{2(kT)^2} - \frac{M_3}{3!(kT)^3} + \frac{M_4 - 3M_2^2}{4!(kT)^4} - \dots \right]. \quad (5.15)$$

Подставляя (5.15) в равенство (5.9) и беря логарифмы от правой и левой частей (5.9), находим

$$A_c = -kT \ln g(R) + \bar{W} - \frac{M_2}{2kT} + \frac{M_3}{6(kT)^2} - \dots \quad (5.16)$$

Все, что осталось теперь сделать, — это записать различные члены в правой части уравнения (5.16) как функции параметра R . Позднее мы рассмотрим выражения для моментов, но первые два члена можно преобразовать немедленно. Если применить формулу Стирлинга к логарифму от правой части равенства (5.5), то найдем

$$\ln g(R) = \frac{N}{2} [2 \ln 2 - (1+R) \ln(1+R) - (1-R) \ln(1-R)]. \quad (5.17)$$

Чтобы получить выражение для \bar{W} , необходимо только взять средние от правой и левой частей равенства (4.14):

$$\bar{W} = w_0 - Qv\bar{q}. \quad (5.18)$$

Но величина \bar{q} дается выражением (3.28), так что

$$\bar{W} = w_0 - \frac{Qv}{2} (1 + R^2). \quad (5.19)$$

Если обозначить через $W(0)$ энергию системы при значении R , равном нулю, то

$$W(0) = -\frac{Q}{4} [v_{AA} + v_{BB} + 2v_{AB}] \quad (5.20)$$

и выражение (5.19) приобретет вид

$$\bar{W} = W(0) - \frac{Qv}{2} R^2. \quad (5.21)$$

Подставив выражения (5.17) и (5.21) в формулу (5.16), найдем

$$A_c = -\frac{NkT}{2} [2 \ln 2 - (1+R) \ln(1+R) - (1-R) \ln(1-R)] + \\ + W(0) - \frac{Nzv}{4} R^2 - \frac{M_2}{2kT} + \frac{M_3}{6(kT)^2} - \dots, \quad (5.22)$$

где величина Q была заменена на $Nz/2$. Выражение (5.22) определяет конфигурационную свободную энергию для данного R , и если подставить в (5.22) значение R , соответствующее равновесному состоянию, то можно рассчитать все термодинамические характеристики системы.

Равновесное значение параметра дальнего порядка найдем из условия равенства нулю производной от свободной энергии A_c по аргументу R . Это даст следующее уравнение:

$$\ln \left(\frac{1+R}{1-R} \right) = \frac{zv}{kT} R + \frac{1}{N(kT)^2} \frac{\partial M_2}{\partial R} - \frac{1}{3N(kT)^3} \frac{\partial M_3}{\partial R} + \dots; \quad (5.23)$$

оно определяет равновесное значение параметра R как функцию температуры.

Величина конфигурационной внутренней энергии вычисляется простым образом, если применить формулу (4.4) из гл. 2, которую в нашем случае удобно записать в следующем виде:

$$U_c = \frac{\partial (A_c/kT)}{\partial (1/kT)}. \quad (5.24)$$

Из вывода этой формулы (см. гл. 2) ясно, что дифференцирование носит чисто формальный характер, причем все величины, кроме $1/kT$, рассматриваются в процессе дифференцирования как постоянные. Тогда, деля (5.22) на kT и используя формулу (5.24), получаем выражение для конфигурационной энергии

$$U_c = W(0) - \frac{Nzv}{4} R^2 - \frac{M_2}{kT} + \frac{M_3}{2(kT)^2} - \dots, \quad (5.25)$$

а для конфигурационной энтропии находим

$$S_c = \frac{U_c - A_c}{T} = \frac{Nk}{2} [2 \ln 2 - (1+R) \ln(1+R) - (1-R) \ln(1-R)] - \frac{1}{T} \left[\frac{M_2}{2kT} - \frac{1}{3} \frac{M_3}{(kT)^2} + \dots \right]. \quad (5.26)$$

Выражение для теплоемкости можно получить, продифференцировав правую и левую части равенства (5.25) по температуре

$$C_V^c = \left(\frac{\partial U_c}{\partial T} \right)_V = - \frac{Nzv}{2} R \frac{dR}{dT} - \frac{d}{dT} \left[\frac{M_2}{kT} - \frac{M_3}{2(kT)^2} + \dots \right]. \quad (5.27)$$

Бесконечные ряды, фигурирующие в этих выражениях, сходятся, и, хотя сходимость не слишком быстрая, частичные суммы, получающиеся при обрыве этих рядов на каком-то члене, приводят к полезным формулам. Точность полученных таким образом результатов зависит, конечно, от числа оставленных в разложении членов.

§ 6. ПРИБЛИЖЕНИЕ БРЭГГА — ВИЛЬЯМСА

Приближение Брэгга — Вильямса состоит в том, что в уравнениях, полученных в § 5 настоящей главы, пренебрегают всеми членами, содержащими второй и высшие моменты, т. е. M_2 , M_3 , Сравнивая выражения (5.25) и (5.21), видим, что это приближение эквивалентно предположению о равенстве конфигурационной энергии кристалла и средней энергии \bar{W} . На первый взгляд такое допущение может показаться грубым, но применение приближения Брэгга — Вильямса оказалось успешным для выявления основных качественных особенностей перехода порядок — беспорядок. Дальнейшее математическое развитие метода также осуществляется довольно просто. Поэтому метод Брэгга — Вильямса будет весьма подробно изложен в дан-

ном параграфе. Методы решения проблемы упорядочения с большей степенью точности будут обсуждены в последующих параграфах.

Пренебрегая в выражениях (5.22), (5.23), (5.25)—(5.27) всеми членами, содержащими моменты M_2 , M_3 и т. д., получаем термодинамические уравнения в приближении Брэгга—Вильямса:

$$A_c = W(0) - \frac{Nzv}{4} R^2 + \frac{NkT}{2} [(1+R) \ln(1+R) + (1-R) \ln(1-R) - 2 \ln 2], \quad (6.1)$$

$$\ln \frac{(1+R)}{(1-R)} = \frac{zv}{kT} R, \quad (6.2)$$

$$U_c = W(0) - \frac{Nzv}{4} R^2, \quad (6.3)$$

$$S_c = \frac{Nk}{2} [2 \ln 2 - (1+R) \ln(1+R) - (1-R) \ln(1-R)], \quad (6.4)$$

$$C_V^c = - \frac{Nzv}{2} R \frac{dR}{dT}. \quad (6.5)$$

Чтобы найти соотношение между термодинамическими величинами и параметром порядка, желательно избавиться от постоянных, загромождающих вышенаписанные уравнения; для этого введем следующие величины:

$$a \equiv \frac{4[A_c - W(0)]}{Nzv}, \quad (6.6)$$

$$s \equiv \frac{2S_c}{Nk}, \quad (6.7)$$

$$u \equiv \frac{4[U_c - W(0)]}{Nzv}, \quad (6.8)$$

$$\varphi \equiv \frac{2kT}{zv}. \quad (6.9)$$

Тогда уравнения (6.1)—(6.5) примут вид

$$a = u - \varphi s, \quad (6.10)$$

$$\ln \frac{(1+R)}{(1-R)} = 2 \frac{R}{\varphi}, \quad (6.11)$$

$$u = -R^2, \quad (6.12)$$

$$s = 2 \ln 2 - (1+R) \ln(1+R) - (1-R) \ln(1-R), \quad (6.13)$$

$$C_V^c = -NkR \frac{dR}{d\varphi}. \quad (6.14)$$

Величины a и u соответственно представляют собой безразмерные свободную и внутреннюю энергии, отсчитанные от значения

энергии кристалла в полностью разупорядоченном состоянии и измеренные в единицах $Nzv/4$. Безразмерная энтропия s измерена в единицах $Nk/2$, а φ — безразмерная температура.

Зависимости величин u и s от параметра $(1 - R)$ приведены на фиг. 5.3. Энтропия возрастает от нуля при полном порядке до значения $2 \ln 2$, соответствующего энтропии смешения для хаотического раствора, при полном беспорядке. Аналогично u возрастает от 0 до значения энергии смешения для хаотического раствора.

На фиг. 5.4 изображена зависимость безразмерной свободной энергии a от параметра R при нескольких значениях безразмерной температуры φ . Из фигуры видно, что при таких температурах, для которых величина $\varphi < 1$, на кривой свободной энергии имеется минимум. При повышении температуры минимум сдвигается в сторону меньших значений параметра R до тех пор, пока при $\varphi = 1$ минимум не совпадет с точкой $R = 0$. Для значений $\varphi \leq 1$ кривые свободной энергии подходят к точке $R = 0$, имея нулевой наклон. Это означает, что при температурах выше $\varphi = 1$ отсутствует ненулевое значение параметра R , где производная свободной энергии по R равнялась бы нулю, и условие $\varphi = 1$ определяет критическую температуру, выше которой дальний порядок отсутствует. Из формулы (6.9) мы видим, что эта температура определяется следующим равенством:

$$1 = \frac{2kT_c}{zv},$$

или

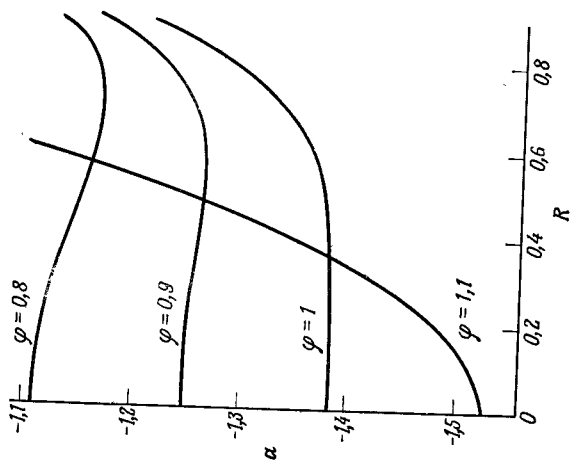
$$T_c = \frac{zv}{2k}. \quad (6.15)$$

Из рассмотрения кривых свободной энергии на фиг. 5.4 ясно, что критической является та температура, при достижении которой одновременно выполняются следующие условия:

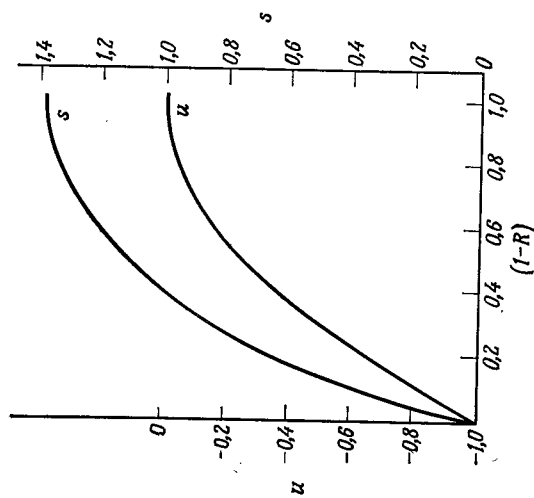
$$\begin{aligned} R &= 0, \\ \frac{\partial A_c}{\partial R} &= 0, \\ \frac{\partial^2 A_c}{\partial R^2} &= 0. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Подставляя выражение (6.1) для свободной энергии или его эквивалентную форму (6.10) в (6.16), можно убедиться в том, что критическая температура дается равенством $\varphi = 1$. Оно находится в согласии с равенством (6.15), которое было получено из графического анализа кривой зависимости свободной энергии от величины параметра R .

Уравнение (6.11) определяет равновесное значение параметра R как функцию температуры. При высоких температурах



Фиг. 5.4. Зависимость свободной энергии α от параметра порядка R в приближении Брэгга — Вильямса. Для вычисления функции $\alpha = \alpha(R)$ использовались формулы (6.10) — (6.13).



Фиг. 5.3. Зависимость энергии u и энтропии s от параметра беспорядка $(1 - R)$ для сплава AB в приближении Брэгга — Вильямса.

R мало, поэтому логарифмы $\ln(1+R)$ и $\ln(1-R)$ можно приближенно заменить первыми тремя членами их разложения в ряд, т. е.

$$\begin{aligned}\ln(1+R) &\approx R - \frac{1}{2}R^2 + \frac{1}{3}R^3, \\ \ln(1-R) &\approx -R - \frac{1}{2}R^2 - \frac{1}{3}R^3,\end{aligned}$$

так что для достаточно высоких температур уравнение (6.11) примет вид

$$2R + \frac{2}{3}R^3 = \frac{2}{\varphi}R,$$

или

$$R^2 = 3 \left(\frac{1-\varphi}{\varphi} \right) \quad (\text{высокие температуры}). \quad (6.17)$$

Когда $R=0$, то $\varphi=1$, что еще раз подтверждает правильность формулы (6.15), определяющей критическую температуру.

Более точное высокотемпературное приближение можно получить, если в разложениях в ряд логарифмов оставить большее число членов. Так, если мы примем, что

$$\begin{aligned}\ln(1+R) &\approx R - \frac{1}{2}R^2 + \frac{1}{3}R^3 - \frac{1}{4}R^4 + \frac{1}{5}R^5, \\ \ln(1-R) &\approx -R - \frac{1}{2}R^2 - \frac{1}{3}R^3 - \frac{1}{4}R^4 - \frac{1}{5}R^5,\end{aligned} \quad (6.18)$$

то уравнение (6.11) приобретет следующий вид:

$$R^2 = \frac{5}{6} \left\{ \left[1 + \frac{36}{5} \frac{(1-\varphi)}{\varphi} \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad R < 0,5. \quad (6.19)$$

Это равенство является довольно точным приближением для уравнения (6.11) вплоть до значения $R=1/2$, где ошибка приблизительно равна 6%.

Уравнение (6.11) можно переписать в другом виде, удобном для получения числового решения, определяющего зависимость параметра R от приведенной температуры φ . Из определения гиперболического тангенса

$$\text{th} \frac{R}{\varphi} = \frac{e^{2R/\varphi} - 1}{e^{2R/\varphi} + 1} \quad (6.20)$$

легко усмотреть, что уравнение (6.11) можно переписать в виде

$$R = \text{th} \frac{R}{\varphi}. \quad (6.21)$$

Из уравнения (6.21) следует

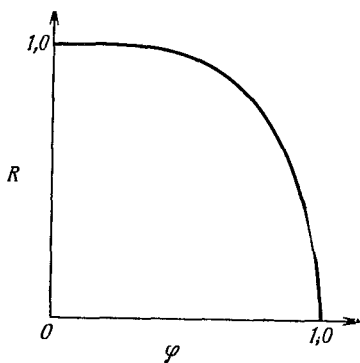
$$\varphi = \frac{R}{\text{arth} R}, \quad (6.22)$$

Таблица 5.1

Параметр дальнего порядка как функция температуры
(приближение Брэгга — Вильямса)

R	$\text{arth } R$	$\varphi = T/T_c$	R	$\text{arth } R$	$\varphi = T/T_c$
0,0000	0,0	1,000	0,71630	0,90	0,7959
0,02999	0,03	0,9997	0,76159	1,00	0,7616
0,04996	0,05	0,9992	0,80050	1,10	0,7277
0,09967	0,10	0,9967	0,83365	1,20	0,6947
0,14889	0,15	0,9926	0,86172	1,30	0,6629
0,19738	0,20	0,9869	0,88535	1,40	0,6324
0,24492	0,25	0,9797	0,90515	1,50	0,6034
0,29131	0,30	0,9710	0,92167	1,60	0,5760
0,33638	0,35	0,9611	0,94681	1,80	0,5260
0,37995	0,40	0,9499	0,96403	2,00	0,4820
0,42190	0,45	0,9376	0,98661	2,50	0,3946
0,46212	0,50	0,9242	0,99505	3,00	0,3317
0,53705	0,60	0,8951	0,99933	4,00	0,2498
0,60437	0,70	0,8634	0,99999	6,00	0,1667
0,66404	0,80	0,8301	1,0000	0,0	0,000

так что можно вычислить числовые значения φ в зависимости от величины R , пользуясь стандартными таблицами для гиперболического тангенса. Набор полученных таким образом значений φ в зависимости от R приведен в табл. 5.1, а соответствующий график дан на фиг. 5.5. Из фигуры видно, что при низких температурах параметр R медленно убывает с ростом температуры, но по мере того, как температура увеличивается, убывание R становится все более и более быстрым. Наибольшее изменение параметра порядка R с температурой наблюдается в сравнительно узком интервале температур: R меняется от значения, 0,8 до 0 в интервале изменения φ , соответствующем примерно 27% полного интервала изменения температуры от абсолютного нуля до критической температуры. Экспериментально определенные значения параметра R для β -латуни приведены в табл. 5.2.



Фиг. 5.5. Зависимость параметра дальнего порядка R от приведенной температуры φ в приближении Брэгга — Вильямса.

Используя значения R , протабулированные в табл. 5.1 в зависимости от величины φ , можно непосредственно вычислить

Таблица 5.2

Экспериментальные значения параметра
дальнего порядка для β -латуни
($T_c = 736$ K)

Данные взяты из работы [30].

$\Phi = T/T_c$	R	$\Phi = T/T_c$	R
0,3909	1,001	0,9336	0,675
0,4729	0,990	0,9418	0,673
0,5075	0,983	0,9419	0,656
0,5498	0,987	0,9541	0,613
0,5839	0,960	0,9562	0,614
0,6521	0,954	0,9665	0,555
0,6726	0,944	0,9673	0,556
0,7086	0,924	0,9741	0,520
0,7460	0,915	0,9741	0,514
0,7673	0,896	0,9795	0,480
0,8030	0,870	0,9803	0,460
0,8241	0,851	0,9837	0,435
0,8452	0,850	0,9870	0,416
0,8241	0,826	0,9899	0,395
0,8723	0,795	0,9901	0,392
0,8790	0,788	0,9934	0,334
0,9112	0,722	0,9949	0,310
0,9005	0,742	0,9965	0,273
0,9132	0,721	0,9965	0,259
0,9270	0,689		

внутреннюю энергию, энтропию и свободную энергию в зависимости от температуры. Эти функции, определяемые в безразмерном виде уравнениями (6.10)—(6.13), представлены графически на фиг. 5.6. Внутренняя энергия и энтропия сначала медленно возрастают с увеличением температуры, а затем, при $\Phi > 0,4$ возрастают очень быстро. Свободная энергия почти постоянна вплоть до значения $\Phi \approx 0,5$, а затем равномерно убывает до значения, соответствующего хаотическому раствору при $\Phi = 1$. Такое поведение всех этих величин характерно для кооперативных явлений.

При низких температурах отношение R/Φ — большая величина, и поэтому низкотемпературное приближение уравнения (6.21) можно получить, используя следующее разложение в ряд гиперболического тангенса

$$\operatorname{th} \frac{R}{\Phi} = 1 - 2e^{-2R/\Phi} + 2e^{-4R/\Phi} - \dots \quad (6.23)$$

Для значений Φ порядка 0,9 (соответствующих $R \approx 0,53$) третий член этого ряда составляет только 6% от второго члена, так

что для $R > 0,5$ достаточно точное приближение получается при сохранении только первых двух членов в разложении (6.23).



Фиг. 5.6. Зависимости приведенной внутренней энергии u , энтропии s и свободной энергии α от приведенной температуры φ в приближении Брэгга — Вильямса.

Тогда равенство (6.22) имеет вид

$$R = 1 - 2e^{-2R/\varphi}, \quad (6.24)$$

или

$$\varphi = \frac{2R}{\ln 2 - \ln(1-R)}, \quad R > 0,5. \quad (6.25)$$

Вычислим теперь теплоемкость как функцию температуры, используя полученную зависимость величины R от φ . Во-первых, вычислим производную $dR/d\varphi$, дифференцируя уравнение (6.11),

$$\ln(1+R) - \ln(1-R) = \frac{2R}{\varphi},$$

$$\frac{dR}{1+R} + \frac{dR}{1-R} = \frac{2dR}{\varphi} - \frac{2R}{\varphi^2} d\varphi,$$

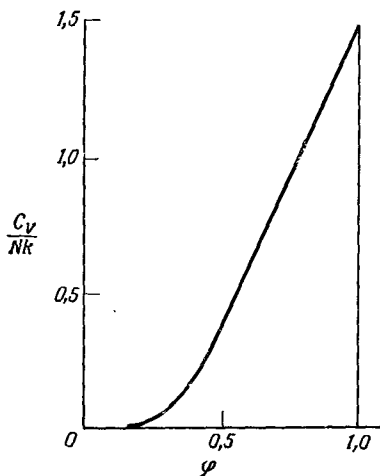
или

$$\frac{dR}{d\varphi} = \frac{R(1-R^2)}{\varphi(1-\varphi-R^2)}. \quad (6.26)$$

Подставляя (6.26) в формулу (6.14), находим

$$C_V^c = -Nk \frac{R^2(1-R^2)}{\varphi(1-\varphi-R^2)}. \quad (6.27)$$

Полученная форма выражения для теплоемкости C_V^c позволяет вычислить ее по данным таблицы зависимости R от φ . На фиг. 5.7 приведен график зависимости C_V^c от φ в единицах Nk . Отметим, что максимальное значение C_V^c равно $1,5 Nk$, в чем



Фиг. 5.7. Зависимость конфигурационного вклада в теплоемкость сплава АВ от приведенной температуры в приближении Брэгга — Вильямса.

можно убедиться, дифференцируя выражение (6.19), представляющее зависимость R от φ , верное при высоких температурах, и подставляя результат в (6.14). В самом деле, из (6.19) следует

$$2R \frac{dR}{d\varphi} = -\frac{3}{\varphi^2} \left[1 + \frac{36}{5} \left(\frac{1-\varphi}{\varphi} \right)^{-1/2} \right],$$

так что, если величина $\varphi \rightarrow 1$, то $RdR/d\varphi \rightarrow 3/2$ и $C_V^c \rightarrow 3Nk/2$.

§ 7. ПРИБЛИЖЕНИЕ, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ВТОРОЙ МОМЕНТ

Хотя приближение Брэгга—Вильямса воспроизводит основные черты поведения упорядочивающихся систем, оно дает только полуколичественное

описание их. Недостатки этого приближения связаны с тем, что распределение по некоторому закону допустимых энергий было заменено средним значением энергии. Более точное описание получается, если сохранить в уравнениях Кирквуда члены, включающие второй момент M_2 . Чтобы сделать это, необходимо вычислить M_2 в явном виде. Этот расчет является простым упражнением на вычисление сумм по узлам решетки, и результат имеет вид

$$M_2 = \frac{Nzv^2}{8} (1-R^2)^2; \quad (7.1)$$

отсюда следует

$$\frac{\partial M_2}{\partial R} = -\frac{Nzv^2}{2}(1-R^2)R \quad (7.2)$$

и

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{M_2}{kT} \right) = -\frac{Nzv^2}{8kT} \left[\frac{(1-R^2)^2}{T} + 4R(1-R^2) \frac{dR}{dT} \right]. \quad (7.3)$$

Подставляя выражение (7.1) в уравнение (5.23) и пренебрегая членами, содержащими высшие моменты, т. е. M_3 , M_4 и т. д., находим уравнение

$$\ln \frac{(1+R)}{(1-R)} = \frac{zv}{kT} R \left[1 - \frac{v}{2kT} (1-R^2) \right], \quad (7.4)$$

которое определяет R как функцию T в приближении Кирквуда с сохранением второго момента. Теплоемкость получается объединением выражений (7.3) и (5.27); вновь пренебрегая моментами выше второго, имеем

$$C_V^c = -\frac{Nzv}{2} R \frac{dR}{dT} \left[1 - \frac{v}{kT} (1-R^2) \right] + \frac{Nzv^2}{8kT^2} (1-R^2)^2. \quad (7.5)$$

Чтобы получить высокотемпературное приближение уравнения (7.4), будем действовать точно так же, как и в случае приближения Брэгга—Вильямса. Если разложить логарифмы в правой части (7.4) вплоть до членов третьего порядка по R , то уравнение (7.4) примет вид

$$2 + \frac{2}{3} R^2 = \frac{zv}{kT} - \frac{zv^2}{2(kT)^2} (1-R^2). \quad (7.6)$$

При условии $R = 0$ это уравнение определяет критическую температуру T_c :

$$\frac{2kT_c}{zv} = 1 - \frac{v}{2kT_c}. \quad (7.7)$$

Отсюда получаем

$$\frac{2kT_c}{zv} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \left(1 - \frac{4}{z} \right)^{1/2} \right]. \quad (7.8)$$

Выбор подходящего корня определяется требованием, чтобы выражение (7.8) сводилось к соответствующему результату в приближении Брэгга—Вильямса, если вторым слагаемым в правой части уравнения (7.7) пренебречь. Без этого слагаемого под радикалом в формуле (7.8) не появился бы член $4/z$, и правая часть (7.8) свелась бы к $(1 \pm 1)/2$. Результат Брэгга—Вильямса получается при выборе положительного знака, так что мы должны принять, что критическая температура определяется следующим соотношением:

$$\frac{2kT_c}{zv} = \frac{1}{2} \left[1 + \left(1 - \frac{4}{z} \right)^{1/2} \right]. \quad (7.9)$$

Из определения критической температуры в приближении Брэгга — Вильямса следует

$$\frac{2k}{zv} = \frac{1}{T_c(\text{БВ})}. \quad (7.10)$$

Подставляя (7.10) в соотношение (7.9), получаем

$$\frac{T_c}{T_c(\text{БВ})} = \frac{1}{2} \left[1 + \left(1 - \frac{4}{z} \right)^{1/2} \right]. \quad (7.11)$$

Для $z = 8$ это отношение равно

$$\frac{T_c}{T_c(\text{БВ})} = 0,854. \quad (7.12)$$

Отсюда следует, что для данной величины энергии упорядочения v в приближении с сохранением второго момента критическая температура ниже значения, вычисленного в приближении Брэгга — Вильямса.

Изменение параметра дальнего порядка в зависимости от температуры определяется уравнением (7.4). Рассматривать параметр R как независимую переменную удобнее, так как при этом мы можем использовать результаты численного расчета, сделанного в приближении Брэгга — Вильямса. Определим функцию $f(R)$:

$$f(R) = 2R \ln \frac{(1-R)}{(1+R)} = \frac{R}{\text{arth } R}. \quad (7.13)$$

В приближении Брэгга — Вильямса $f(R) = T/T_c(\text{БВ})$, так что в рассматриваемом приближении $f(R) = \varphi(\text{БВ})$, а значения $\varphi(\text{БВ})$ приводятся в последнем столбце табл. 5.1.

Подставляя (7.13) в уравнение (7.4), получаем

$$\frac{zv}{2kT} \left[1 - \frac{v}{2kT} (1 - R^2) \right] = \frac{1}{f(R)}. \quad (7.14)$$

Но по определению критической температуры Брэгга — Вильямса

$$\frac{zv}{2k} = T_c(\text{БВ}); \quad \frac{v}{2k} = \frac{T_c(\text{БВ})}{z}. \quad (7.15)$$

Критическая температура T_c в рассматриваемом приближении связана с температурой в приближении Брэгга — Вильямса соотношением

$$T_c(\text{БВ}) = \kappa T_c, \quad (7.16)$$

где κ — постоянная, определяемая правой частью равенства (7.11) (она равна 1,172 для $z = 8$). Используя (7.15) и (7.16), перепишем уравнение (7.14) следующим образом:

$$\kappa \frac{T_c}{T} \left[1 - \frac{\kappa}{z} \frac{T_c}{T} (1 - R^2) \right] = \frac{1}{f(R)}. \quad (7.17)$$

Решение уравнения (7.17) относительно T/T_c имеет вид

$$\frac{T}{T_c} = \frac{\kappa}{2} f(R) \left[1 + \left(1 - \frac{4(1-R^2)}{3f(R)} \right)^{1/2} \right], \quad (7.18)$$

где положительный знак перед корнем был выбран с целью обеспечить выполнение условия $T/T_c \rightarrow 1$ при $R \rightarrow 0$.

Чтобы вычислить теплоемкость, необходимо найти производную, стоящую в правой части выражения (7.5). Используя уравнение (7.17), легко показать, что эта производная равна

$$\frac{dR}{dT} = \frac{f(R)}{T_c} \frac{2(T/T_c) - f(R)}{(T/T_c)^2 + 2R \frac{\kappa}{z} [f(R)]^2}. \quad (7.19)$$

Важное различие в выражениях для теплоемкости, полученных в приближениях Кирквуда и Брэгга — Вильямса, можно заметить сразу, если исследовать (7.5). Выше критической температуры $R = 0$ и $dR/dT = 0$, так что выражение (7.5) приводится к следующему виду:

$$C_V^c = \frac{Nzv^2}{8kT^2} \quad (T > T_c). \quad (7.20)$$

Таким образом в приближении Кирквуда процесс упорядочения вносит вклад в теплоемкость выше температуры T_c , в то время как в приближении Брэгга — Вильямса такой вклад отсутствует.

Рассчитаем теперь теплоемкость при критической температуре. Используя приближенное уравнение (7.6), верное при высоких температурах, получаем

$$2R \frac{dR}{dT} = -3\kappa \frac{T_c}{T^2} + 2R \frac{dR}{dT} \frac{3\kappa^2 T_c^2}{zT^3} + \frac{6\kappa^2 T_c^2}{zT^3} (1 - R^2), \quad (7.21)$$

где мы воспользовались соотношением

$$\frac{zv}{2kT_c} = \kappa. \quad (7.22)$$

При $T = T_c$ уравнение (7.21) приобретает следующий вид:

$$R \frac{dR}{dT} \Big|_{T=T_c} = \frac{\frac{3\kappa^2}{2T_c} - \frac{3\kappa}{2T_c}}{\varphi - \frac{3\kappa^2}{z}}. \quad (7.23)$$

Подставляя это выражение в (7.5), полагая $R = 0$ и снова используя (7.22), получаем максимальное значение теплоемкости

$$C_V^c(T \rightarrow T_c) = Nk\kappa \left[\frac{\frac{3\kappa}{2} - \frac{3\kappa^2}{z}}{1 - \frac{3\kappa^2}{z}} \right] \left(1 - \frac{2\kappa}{z} \right) + Nk \frac{\kappa^2}{2z}. \quad (7.24)$$

Для $z = 8$ величина $\kappa = 1,172$, и из равенства (7.24) получаем

$$C_V^c(T - T_c) = 2,03Nk. \quad (7.25)$$

Следовательно, пик на кривой зависимости теплоемкости от температуры, вычисленный в приближении с сохранением второго момента, выше, чем соответствующий пик, полученный в приближении Брэгга — Вильямса.

§ 8. КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В сплаве AB состава 50—50 энергию k -го микросостояния можно записать в виде

$$W_k = 2vQ_{AA} - v_{AB}Q, \quad (8.1)$$

в чем можно убедиться, сопоставляя определение энергии упорядочения (4.13) и выражение, соответствующее условию сохранения полного числа пар и имеющее вид

$$Q = Q_{AA} + Q_{BB} + (Q_{AB} + Q_{BA}), \\ Q_{AA} = Q_{BB}.$$

Для кристалла с заданным параметром дальнего порядка R конфигурационная энергия есть просто статистическое среднее выражения (8.1):

$$U_c(R) = \langle W_k \rangle = 2v \langle Q_{AA} \rangle - v_{AB}Q. \quad (8.2)$$

Использование угловых скобок для обозначения операции усреднения, а не черты сверху, подчеркивает здесь тот факт, что берется не арифметическое среднее, а среднее в смысле статистической механики. Это есть среднее для всех $g(R)$ микросостояний, которые допустимы при данном значении параметра дальнего порядка R .

Если энергия $U_c(R)$ известна, то свободную энергию можно вычислить, интегрируя правую и левую части формулы (5.24), что даст

$$\frac{A_c}{kT} \Big|_{1/kT=0}^{1/kT} = \int_0^{1/kT} U_c d\left(\frac{1}{kT}\right), \quad (8.3)$$

или

$$A_c = A_c(T \rightarrow \infty) + kT \int_0^{1/kT} U_c d\left(\frac{1}{kT}\right). \quad (8.4)$$

С учетом соотношения, связывающего свободную энергию и статистическую сумму, т. е.

$$A_c = -kT \ln \sum_{k=1}^{g(R)} e^{-W_k/kT},$$

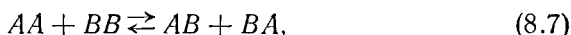
имеем

$$A_c(T \rightarrow \infty) = -kT \ln g(R), \quad (8.5)$$

и выражение (8.4) преобразуется к виду

$$A_c = kT \int_0^{1/kT} U_c d\left(\frac{1}{kT}\right) - kT \ln g(R). \quad (8.6)$$

При расчете энергии U_c в рамках квазихимического метода процесс образования пар атомов рассматривают как химическую реакцию следующего типа:



где AB — пара различных атомов, причем атом A занимает узел α , а атом B — соседний узел β . Остальные обозначения в этом химическом уравнении имеют очевидный смысл.

Изменение энергии, сопровождающее превращение двух пар одинаковых атомов AA и BB в две пары с различными атомами AB и BA , равно

$$-v_{AB} - v_{BA} + v_{AA} + v_{BB} = -2v_{AB} + v_{AA} + v_{BB} = -2v. \quad (8.8)$$

Будем теперь считать запись (8.7) формальным представлением химической реакции в газе, причем различные пары являются аналогом двухатомных молекул. Поскольку мы условились пренебрегать в теории упорядочения влиянием колебательного движения, мы можем принять, что свободная энергия реакции (8.7) равна как раз энергии превращения пар $-2v$. Тогда, используя результаты теории химического равновесия в газовых реакциях, запишем для равновесного состояния следующую формулу:

$$\frac{\langle Q_{AA} \rangle \langle Q_{BB} \rangle}{\langle Q_{AB} \rangle \langle Q_{BA} \rangle} = e^{-2v/kT}. \quad (8.9)$$

Ограничения, присущие этой формуле, связаны с тем, что она описывает модель, в которой пары атомов рассматриваются как независимые образования. Ясно, что пары не независимы, поскольку они заполняют решетку одного и того же кристалла. Можно ожидать, однако, что квазихимическая модель даст более надежные результаты, чем полученные в приближении Брэгга — Вильямса. В приближении Брэгга — Вильямса мы полностью пренебрегали тем фактом, что процесс образования пар подчиняется статистически-механическим закономерностям и что для каждого состояния должен быть определен статистический вес. В действительности, мы убедимся в том, что квазихимическое приближение дает результаты, аналогичные результатам, полученным методом Кирквуда.

Полезность формулы (8.9) состоит в том, что ее можно преобразовать к виду, дающему величину $\langle Q_{AA} \rangle$ как функцию параметра R ; следовательно, энергию (8.2) и, наконец, свободную энергию (8.6) можно выразить через параметр дальнего порядка R . Равновесное значение R в зависимости от температуры T можно затем получить обычным образом, т. е. минимизацией свободной энергии.

Число пар, у которых хотя бы один атом A находится в узле α , равно $zN_{A\alpha}$. Следовательно,

$$\langle Q_{AB} \rangle + \langle Q_{AA} \rangle = zN_{A\alpha}, \quad (8.10a)$$

Аналогично

$$\langle Q_{BA} \rangle + \langle Q_{BB} \rangle = zN_{B\alpha}. \quad (8.10b)$$

Пусть переменная x определяется выражением

$$x \equiv e^{2v/kT}. \quad (8.11)$$

Тогда, решая систему (8.10) относительно неизвестных $\langle Q_{AB} \rangle$ и $\langle Q_{BA} \rangle$, подставляя результаты в формулу (8.9) и вспоминая, что $\langle Q_{AA} \rangle = \langle Q_{BB} \rangle$, получаем

$$\frac{\langle Q_{AA} \rangle^2}{[zN_{A\alpha} - \langle Q_{AA} \rangle][zN_{B\alpha} - \langle Q_{AA} \rangle]} = \frac{1}{x}. \quad (8.12)$$

Это есть квадратное уравнение относительно неизвестной $\langle Q_{AA} \rangle$, и его решение имеет вид

$$\langle Q_{AA} \rangle = \frac{zN}{4(x-1)} \left\{ \left[1 + \frac{16N_{A\alpha}N_{B\alpha}}{N^2} (x-1) \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (8.13)$$

или, учитывая соотношения (5.3) и (5.4), связывающие $N_{A\alpha}$ и $N_{B\alpha}$ с параметром R , запишем

$$\langle Q_{AA} \rangle = \frac{zN}{4(x-1)} \left\{ [1 + (1-R^2)(x-1)]^{1/2} - 1 \right\}. \quad (8.14)$$

Подставляя выражение (8.14) в (8.2), получаем зависимость энергии от параметра R

$$U_c(R) = \frac{vzN}{2(x-1)} \left\{ [1 + (1-R^2)(x-1)]^{1/2} - 1 \right\} - v_{AB}Q, \quad (8.15)$$

так что свободная энергия (8.6) равна

$$A_c = \frac{vzNkT}{2} \int_0^{1/kT} \frac{\{ [1 + (1-R^2)(x-1)]^{1/2} - 1 \}}{(x-1)} d\left(\frac{1}{kT}\right) - v_{AB}Q - kT \ln g(R). \quad (8.16)$$

Интегрирование в вышенаписанном выражении можно провести, если сделать следующую замену переменных:

$$\alpha^2 \equiv 1 + (1-R^2)(x-1) = 1 + (1-R^2)(e^{2v/kT} - 1). \quad (8.17)$$

Тогда интеграл в правой части выражения (8.16) примет вид

$$\frac{1}{v} \int_1^{\alpha} \frac{(1-R^2)\alpha d\alpha}{(\alpha+1)(\alpha^2-R^2)} = \frac{(1-R^2)}{2(1+R)v} \int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha-R} + \frac{1-R^2}{2(1-R)v} \int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha+R} - \\ - \frac{1-R^2}{(1-R^2)v} \int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha+1}. \quad (8.18)$$

Переход от левой к правой части равенства (8.18) осуществляется разбиением подынтегрального выражения на сумму простейших дробей. Выполняя интегрирование и подставляя результат в правую часть выражения (8.16), находим

$$A_c = \frac{zNkT}{4} \left[(1-R) \ln \frac{\alpha-R}{1-R} + (1+R) \ln \frac{\alpha+R}{1+R} - 2 \ln \frac{\alpha+1}{2} \right] - \\ - Qv_{AB} - kT \ln g(R). \quad (8.19)$$

Чтобы получить зависимость равновесного значения параметра R от температуры, приравняем производную выражения (8.19) по R нулю:

$$\frac{\partial A_c}{\partial R} = \frac{zNkT}{4} \left[\ln \frac{\alpha+R}{\alpha-R} - \ln \frac{1+R}{1-R} + \frac{\partial \alpha}{\partial R} \left(\frac{1-R}{\alpha-R} + \frac{1+R}{\alpha+R} - \frac{2}{\alpha+1} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1+R}{\alpha+R} - \frac{1-R}{\alpha-R} \right] - kT \frac{\partial \ln g(R)}{\partial R} = 0. \quad (8.20)$$

Из определения (8.17) следует

$$\frac{\partial \alpha}{\partial R} = \frac{R(1-\alpha^2)}{\alpha(1-R^2)}, \quad (8.21)$$

а из выражения (5.17) вытекает

$$\frac{\partial \ln g(R)}{\partial R} = -\frac{N}{2} \ln \frac{1+R}{1-R}. \quad (8.22)$$

Подставляя (8.21) и (8.22) в уравнение (8.20), получаем

$$\ln \frac{1+R}{1-R} = \frac{z}{z-2} \ln \frac{\alpha+R}{\alpha-R}. \quad (8.23)$$

Это и есть искомое функциональное соотношение между равновесным значением параметра дальнего порядка и температурой.

Критическую температуру можно определить, если в соотношении (8.23) разложить логарифмы в ряд по степеням R и потом устремить R к нулю; разложение в ряд дает

$$2R + \frac{2}{3}R^3 + \dots = \frac{z}{z-2} \left[2 \frac{R}{\alpha} + \frac{2}{3} \frac{R^3}{\alpha^2} + \dots \right],$$

или

$$1 + \frac{R^2}{3} + \dots = \frac{z}{z-2} \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{\alpha^2} + \dots \right]. \quad (8.24)$$

Устремим теперь R к нулю. Тогда $\alpha \rightarrow e^{2v/kT_c}$ и из (8.24) следует

$$\frac{2v}{kT_c} = \ln \frac{z}{z-2}. \quad (8.25)$$

Интересно сравнить значения критической температуры, полученные при анализе процесса упорядочения в различных приближениях. Эти значения приведены в табл. 5.3, где критическая температура дана в единицах v/k для кристалла с координационным числом $z=8$. Оценки критической температуры, полученные методом Кирквуда и квазихимическим методом, близки между собой. Это соглашение можно значительно улучшить, если в уравнениях, используемых в методе Кирквуда, сохранить члены с третьим моментом. На самом деле, если свободную энергию, определенную выражением (8.19), представить в виде ряда, разлагая логарифмы по степеням $\alpha-1$, а затем разложить α по степеням v/kT , то можно показать, что полученный таким образом ряд совпадает с рядом в методе Кирквуда вплоть до членов третьей степени по v/kT ¹⁾.

Таким образом, хотя квазихимический метод основан на упрощенной физической модели, его точность сравнима с точностью метода Кирквуда. Квазихимическое приближение особенно удобно для практических вычислений, поскольку включение в схему расчета Кирквуда моментов выше третьего в огромной степени усложнит и без того громоздкие математические выкладки.

Соотношение (8.23) можно следующим образом использовать для численного расчета параметра дальнего порядка в зависимости от температуры: разрешая (8.23) относительно величины α , получаем

$$\alpha = R \frac{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^{z-2/z} + 1}{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^{z-2/z} - 1}. \quad (8.26)$$

Используя (8.26), можно составить таблицу значений α для разных значений R . Из соотношения (8.17) имеем

$$\frac{kT}{v} = 2 \ln \frac{1-R^2}{\alpha^2 - R^2} \quad (8.27)$$

¹⁾ См., например, работу [3], стр. 580.

Таблица 5.3
Критическая температура разупорядочения, полученная в различных приближениях

Приближение	kT_c/v
Брэгга — Вильямса	4
Кирквуда (2-й момент)	3,366
Квазихимическое	3,483

и по таблице зависимости α от R можно определить для заданного R температуру в единицах v/k . Объединяя (8.27) и (8.25), мы можем получить следующую зависимость приведенной температуры T/T_c от R :

$$\frac{T}{T_c} = 2 \left(\ln \frac{z}{z-2} \right) \left(\ln \frac{1-R^2}{\alpha^2-R^2} \right). \quad (8.28)$$

Если параметр R рассчитан как функция температуры T , из выражения (8.19) можно получить свободную энергию и другие термодинамические функции. Здесь мы не будем вдаваться в детали, поскольку результаты аналогичны результатам, найденным методом Кирквуда.

ВАКАНСИИ И МЕЖДОУЗЕЛЬНЫЕ АТОМЫ В МОНОАТОМНЫХ КРИСТАЛЛАХ¹⁾

§ 1. ВВЕДЕНИЕ И ВЫБОР АНСАМБЛЯ

Обычно считается, что вакансии преобладают среди точечных дефектов в простых металлах и кристаллах затвердевших инертных газов. Проводятся прямые и косвенные измерения концентрации вакансий в зависимости от температуры и давления, причем число таких измерений, несомненно, будет увеличиваться, а область исследования расширяться. В менее плотноупакованных структурах могут быть важны междоузельные атомы, а также комплексы точечных дефектов.

Точечные дефекты оказывают существенное влияние на свойства кристалла. Они участвуют в процессах диффузии, дают вклад в электрическое и тепловое сопротивление и играют роль при росте пор в ходе пластической деформации. Через взаимодействие с дислокациями точечные дефекты влияют на механические свойства металлов и на микроструктуру. Значимость точечных дефектов связана с тем, что присутствие их играет решающую роль во многих металлургических процессах и явлениях в твердых телах. Таким образом, вопрос о концентрации этих дефектов и ее связи с разными термодинамическими свойствами представляет большой интерес.

В данной главе в рамках статистической термодинамики рассматривается строение чистых монокристаллов, содержащих вакансии и междоузельные атомы. Изучению кристаллов, единственным дефектом в которых являются моновакансии, посвящены § 2—5. Это позволяет представить теорию в более прозрачном виде. В § 6 рассмотрены бивакансии и междоузельные атомы, а в § 7 приводятся некоторые числовые результаты расчета вклада точечных дефектов в различные характеристики кристаллов.

Важно отметить, что теория, в которой рассматривается концентрация дефектов и термодинамические функции, связанные с дефектной структурой, не есть классическая термодинамическая теория ни в каком смысле. Как следует из правила фаз Гиббса, для определения *всех* классических термодинамических величин достаточно знать температуру и давление. В теории

¹⁾ Под монокристаллами понимаются кристаллы, состоящие из одинаковых атомов. — *Прим. ред.*

точечных дефектов как неклассических объектов требуется привлечь аппарат статистической механики, а также знать структуру кристалла. В результате характеристики кристалла, зависящие от точечных дефектов, являются скорее статистико-механическими, а не термодинамическими величинами, поэтому необходимо исследовать, в какой мере они удовлетворяют классическим термодинамическим дифференциальным соотношениям.

Для развития статистической теории дефектных кристаллов наиболее удобно пользоваться ансамблем постоянного давления. Это связано с тем, что формулы, определяющие концентрацию дефектов, всегда выражены через термодинамический потенциал Гиббса, и независимыми термодинамическими переменными обычно являются температура и давление. Вдобавок в ансамбле, у которого вакансии входят в определение состояния, величина объема меняется от одного члена ансамбля к другому. Все это делает изобарический ансамбль логически наиболее оправданной отправной точкой. В рамках изобарического ансамбля все необходимые уравнения можно получить простым и элегантным способом; при этом не возникает никаких особых вычислительных трудностей, даже если мы хотим рассчитать какие-либо свойства, исходя из выражения для статистической суммы. Последнее утверждение верно потому, что коль скоро формулы получены, для расчета свойств дефектов можно использовать статистическую сумму (для канонического ансамбля).

В целях удобства изложения перепишем здесь основные формулы для изобарического ансамбля (см. § 10 гл. 1) в следующем виде:

$$f_j(V_i) = \frac{1}{Z_p} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j + PV_i] \right\}, \quad (1.1)$$

$$f_j(V_i) = \frac{N_j(V_i)}{X}, \quad (1.2)$$

$$\sum_{j,i} f_j(V_i) = 1, \quad (1.3)$$

$$Z_p = e^{-G/kT}. \quad (1.4)$$

В этих формулах через $f_j(V_i)$ обозначена вероятность того, что в ансамбле, представляющем систему при температуре T и давлении P , члены $N_j(V_i)$ из X членов ансамбля будут находиться в состоянии с энергией E_j и объемом V_i . Из формулы (1.4) для статистической суммы Z_p изобарического ансамбля можно определить термодинамический потенциал Гиббса G для системы.

§ 2. КОНЦЕНТРАЦИЯ ВАКАНСИЙ

Проблема, стоящая перед нами, заключается в том, чтобы рассчитать концентрацию вакансий, содержащихся в моноатомном кристалле в равновесном состоянии. Для этого рассмотрим ансамбль, состоящий из X кристаллов, каждый из которых имеет N идентичных атомов. Кристаллы могут иметь любой объем V_i , содержать любое количество вакансий N_v и могут находиться в любом состоянии из набора квантовых состояний с энергией E_j . Вероятность того, что кристалл находится в состоянии, характеризующемся определенными значениями V_i , N_v и E_j , дается для изобарического ансамбля следующим выражением:

$$f_{i, N_v} = \frac{1}{Z_p} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j + PV_i] \right\}. \quad (2.1)$$

Если умножить выражение (2.1) на число различных волновых функций, каждая из которых описывает состояние кристалла, имеющего энергию E_j и объем V_i и содержащего N_v вакансий, мы получим вероятность того, что в кристалле реализуется набор значений (N_v, E_j, V_i) . Обозначим эту кратность вырождения через

$$\omega(N_v) \Omega(N_v, E_j, V_i),$$

где $\Omega(N_v, E_j, V_i)$ — кратность вырождения в кристалле с N_v вакансиями, а $\omega(N_v)$ — число различных способов размещения N_v вакансий и N атомов по узлам кристаллической решетки. Умножая выражение (2.1) на кратность вырождения, имеем

$$f(N_v, E_j, V_i) = \omega(N_v) \Omega(N_v, E_j, V_i) f_{i, N_v},$$

или

$$f(N_v, E_j, V_i) = \frac{1}{Z_p} \omega(N_v) \Omega(N_v, E_j, V_i) \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j + PV_i] \right\}. \quad (2.2)$$

Если теперь просуммировать правую и левую части равенства (2.2) по всем возможным значениям энергии и объема при заданном числе вакансий N_v , то получим следующее выражение для вероятности того, что в кристалле имеется N_v вакансий:

$$f(N_v) = \frac{1}{Z_p} \omega(N_v) \sum_{E_j, V_i} \Omega(N_v, E_j, V_i) \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_j + PV_i] \right\}. \quad (2.3)$$

При выполнении суммирования предполагалось, что кратность вырождения $\Omega(N_v, E_j, V_i)$ зависит только от числа вакансий, а не от конфигурации их расположения по узлам кристаллической решетки. Мы также считали, что все узлы решетки эквивалентны в том смысле, что энергия и объем не зависят от

расстояния между вакансиями. При этом не учитывалась возможность образования бивакансий, которые будут рассмотрены позднее.

Удобно определить потенциал Гиббса $G\{N_v\}$ следующим образом:

$$e^{-G\{N_v\}/kT} \equiv \sum_{E_j, V_i} \Omega(N_v, E_j, V_i) \exp\left\{-\frac{1}{kT}[E_j + PV_i]\right\}, \quad (2.4)$$

а выражение (2.3) записать в виде

$$f(N_v) = \frac{1}{Z_p} \omega(N_v) e^{-G\{N_v\}/kT}. \quad (2.5)$$

Поскольку

$$\sum_{N_v} f(N_v) = 1$$

и полный потенциал Гиббса связан со статической суммой Z_p формулой (1.4), просуммировав выражение (2.5) по N_v , найдем

$$e^{-G/kT} = \sum_{N_v} \omega(N_v) e^{-G\{N_v\}/kT}, \quad (2.6)$$

где G — полный термодинамический потенциал кристалла, а $G\{N_v\}$ — термодинамический потенциал кристалла, содержащего N_v вакансий, без учета конфигурационного вклада от вакансий.

Выражения (2.5) и (2.6) представляют собой два основных соотношения статистической термодинамики вакансий и приводят нас к формулам для концентрации вакансий и для термодинамических функций кристалла, содержащего вакансии.

Как обычно, мы будем считать равновесным значением какой-либо величины ее наиболее вероятное значение; следовательно, вычислив максимум функции $f(N_v)$, определяемой выражением (2.5), найдем равновесное число вакансий. Запишем

$$\left[\frac{\partial \ln f(N_v)}{\partial N_v}\right]_{N_v=\tilde{N}_v} = 0, \quad (2.7)$$

где \tilde{N}_v — равновесное число вакансий. Используя (2.5), перепишем (2.7) в следующем виде:

$$\left[\frac{\partial \ln \omega(N_v)}{\partial N_v}\right]_{N_v=\tilde{N}_v} = \frac{1}{kT} \left[\frac{\partial G\{N_v\}}{\partial N_v}\right]_{N_v=\tilde{N}_v}. \quad (2.8)$$

При выполнении дифференцирований в (2.8) число атомов считается постоянным, т. е. предполагается, что каждая вакансия образуется путем перемещения одного атома на поверхность кристалла.

Производная в правой части уравнения (2.8) аналогична парциальному термодинамическому потенциалу атома. Она

называется потенциалом образования вакансии и обозначается символом G_v^f :

$$G_v^f \equiv \left[\frac{\partial G \{N_v\}}{\partial N_v} \right]_{N_v = \tilde{N}_v}. \quad (2.9)$$

Такое обозначение обусловлено тем, что величина G_v^f равна увеличению потенциала Гиббса при добавлении одной вакансии в кристалл, содержащий \tilde{N}_v вакансий.

Чтобы вычислить левую часть уравнения (2.8), запишем

$$\omega(N_v) = \frac{(N + N_v)!}{N! N_v!}, \quad (2.10)$$

так как $\omega(N_v)$ — число различных способов размещения N атомов и N_v вакансий по узлам решетки. Используя приближение Стирлинга при логарифмировании равенства (2.10), получаем

$$\ln \omega(N_v) = (N + N_v) \ln(N + N_v) - N \ln N - N_v \ln N_v; \quad (2.11)$$

отсюда следует

$$\frac{\partial \ln \omega(N_v)}{\partial N_v} = \ln \frac{N + N_v}{N_v}. \quad (2.12)$$

Подставляя выражения (2.9) и (2.12) в уравнение (2.8), находим формулу для равновесной концентрации вакансий:

$$\frac{\tilde{N}_v}{N + \tilde{N}_v} = e^{-G_v^f/kT}. \quad (2.13)$$

Из формулы (2.13) видно, что концентрация вакансий, как и следовало ожидать, растет с увеличением температуры по закону Больцмана с потенциалом образования вакансии в показателе экспоненты.

Формулу (2.13) часто выводят более элементарными методами. Однако используемый здесь метод ясно раскрывает физическую природу величин, фигурирующих в формуле (2.13), и дает нам прочную основу для дальнейшего исследования термодинамических функций кристалла.

Ясно, что используемый нами метод нахождения равновесного значения числа вакансий путем вычисления максимума функции $f(N_v)$, определяемой выражением (2.5), полностью эквивалентен нахождению максимального члена в сумме (2.6), дающей термодинамический потенциал кристалла. В самом деле, если мы определим термодинамический потенциал $G(N_v)$ кристалла, содержащего \tilde{N}_v вакансий, соотношением

$$G(N_v) = G \{N_v\} - kT \ln \omega(N_v), \quad (2.14)$$

то наш метод окажется полностью эквивалентным методу нахождения минимума выражения (2.14). Выполняя эту процедуру,

для равновесной концентрации вакансий получаем

$$\frac{\partial G(N_v)}{\partial N_v} = 0; \quad (2.15)$$

производная здесь определяет изменение числа вакансий в объеме кристалла при их образовании (или исчезновении) в результате перемещения атомов на поверхность кристалла (или с поверхности). Используя непосредственно (2.14) и (2.15), можно избавиться от громоздких обозначений, присущих записи функций распределения вероятностей для изобарического ансамбля в случае сложных систем. Поэтому ниже для определения равновесного распределения дефектов мы будем использовать соотношения (2.14) и (2.15).

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛА

Чтобы иметь возможность исследовать термодинамические свойства кристаллов, содержащих вакансии, нам необходимо выразить термодинамический потенциал кристалла как функцию концентрации вакансий. Такое выражение можно получить, если воспользоваться соотношением (2.6). Далее нужно показать, что сумму в правой части (2.6) можно записать в виде распределения Гаусса около равновесного значения концентрации вакансий и что разброс относительно равновесного значения дает пренебрежимо малый вклад в потенциал Гиббса. Для получения искомого результата необходимо теперь только предположить, что неконфигурационная часть потенциала Гиббса линейно зависит от концентрации вакансий.

Перепишем соотношение (2.6) в следующем виде:

$$e^{-G/kT} = \sum_{N_v} h(N_v), \quad (3.1)$$

где

$$h(N_v) \equiv \omega(N_v) e^{-G\{N_v\}/kT}. \quad (3.2)$$

Покажем теперь, что функция $h(N_v)$ представляет собой распределение Гаусса около равновесного значения \tilde{N}_v с очень малой дисперсией. Используя это распределение, просуммируем правую часть (3.1) и найдем термодинамический потенциал кристалла.

Чтобы преобразовать выражение (3.2) к форме распределения Гаусса, запишем отношение

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{\omega(N_v)}{\omega(\tilde{N}_v)} e^{[G\{\tilde{N}_v\} - G\{N_v\}]/kT} \quad (3.3)$$

и определим отклонение от равновесного числа вакансий:

$$\Delta N_v \equiv N_v - \tilde{N}_v. \quad (3.4)$$

Также примем, что потенциал Гиббса $G\{N_v\}$ — функция, линейная по концентрации N_v , т. е.

$$G\{N_v\} = G\{\tilde{N}_v\} + \Delta N_v G_v^f. \quad (3.5)$$

Из выражения (2.10) вытекает, что отношение статистических весов ω равно

$$\frac{\omega(N_v)}{\omega(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + N_v)! \tilde{N}_v!}{(N + \tilde{N}_v)! N_v!}; \quad (3.6)$$

далее, используя выражения (3.5) и (3.6), приводим отношение (3.3) к виду

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + N_v)! \tilde{N}_v!}{(N + \tilde{N}_v)! N_v!} \left[e^{-G_v^f/kT} \right]^{\Delta N_v}, \quad (3.7)$$

или, поскольку экспонента определяется формулой (2.13), находим

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + N_v)! \tilde{N}_v!}{(N + \tilde{N}_v)! N_v!} \left(\frac{\tilde{N}_v}{N + \tilde{N}_v} \right)^{\Delta N_v}. \quad (3.8)$$

Искомое распределение Гаусса получается сразу, если ограничить величину ΔN_v областью значений, малых по сравнению с \tilde{N}_v . Приняв это ограничение, мы придем к результату, что $h(N_v)$ довольно мало, даже при малых значениях ΔN_v . Затем будет показано, что $h(N_v)$ уменьшается с увеличением отклонения N_v от значения \tilde{N}_v для всех значений ΔN_v и достаточно рассмотреть случай $\Delta N_v/\tilde{N}_v \ll 1$, чтобы получить все существенные вклады в сумму правой части (3.1), определяющую потенциал Гиббса.

Логарифмируя отношение (3.8), используя приближение Стирлинга и выполняя несложные алгебраические преобразования, получаем

$$\begin{aligned} \ln \frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = & (N + \tilde{N}_v) \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{N + \tilde{N}_v} \right) - \tilde{N}_v \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{\tilde{N}_v} \right) + \\ & + \Delta N_v \left[\ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{N + \tilde{N}_v} \right) - \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{\tilde{N}_v} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Разлагая логарифмы в (3.9) и сохраняя только первый член [$\ln(1+x) \approx x$], находим

$$\ln \frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = - \frac{\Delta N_v^2}{\tilde{N}_v} \frac{N}{N + \tilde{N}_v},$$

или, поскольку $\tilde{N}_v \ll N$, с достаточной точностью можно написать

$$\ln \frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = - \frac{\Delta N_v^2}{\tilde{N}_v},$$

так что

$$h(N_v) = h(\tilde{N}_v) e^{-\Delta N_v^2 / \tilde{N}_v}. \quad (3.10)$$

Выражение (3.10) определяет искомое распределение Гаусса.

Рассчитаем теперь величину экспоненты в правой части (3.10) для значения $\Delta N_v / \tilde{N}_v = 10^{-4}$; последнее достаточно мало и вышеприведенный вывод сохраняет силу. Тогда, поскольку \tilde{N}_v в кристаллах при температурах, для которых можно измерить концентрацию вакансий, равно по крайней мере около 10^{16} , отклонение $\Delta N_v \approx 10^{12}$. При указанных значениях N_v и ΔN_v экспонента в (3.10) равна

$$e^{-10^8},$$

т. е. является, конечно, пренебрежимо малой величиной. Как можно видеть из этих выкладок, выражение (3.10) в самом деле оказывается распределение с очень малой дисперсией.

Теперь осталось только показать, что функция $h(N_v)$ уменьшается с ростом отклонения N_v от равновесного значения \tilde{N}_v независимо от величины отклонения. Чтобы сделать это, рассмотрим сначала положительные значения ΔN_v и перепишем отношение (3.8) в виде

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + \tilde{N}_v + \Delta N_v)! \tilde{N}_v!}{(N + \tilde{N}_v)! (\tilde{N}_v + \Delta N_v)!} \left(\frac{\tilde{N}_v}{N + \tilde{N}_v} \right)^{\Delta N_v}, \quad (3.11)$$

или

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \prod_{j=1}^{\Delta N_v} \frac{(N + \tilde{N}_v + j)}{(\tilde{N}_v + j)} \left(\frac{\tilde{N}_v}{N + \tilde{N}_v} \right)^{\Delta N_v}. \quad (3.12)$$

В произведении (3.12) участвуют ΔN_v сомножителей вида

$$\frac{N + \tilde{N}_v + j}{\tilde{N}_v + j} \frac{\tilde{N}_v}{N + \tilde{N}_v} = \frac{N\tilde{N}_v + \tilde{N}_v^2 + \tilde{N}_v j}{N\tilde{N}_v + \tilde{N}_v^2 + \tilde{N}_v j + Nj}.$$

Каждый из указанных сомножителей по величине меньше единицы, поэтому чем больше их количество, тем меньше значение (3.12). Отсюда следует, что $h(N_v)$ убывает с ростом ΔN_v для всех положительных значений ΔN_v .

Если ΔN_v — отрицательная величина, то равенство (3.8) запишем в виде

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + \tilde{N}_v - |\Delta N_v|)! \tilde{N}_v!}{(N + \tilde{N}_v)! (\tilde{N}_v - |\Delta N_v|)!} \left(\frac{N + \tilde{N}_v}{\tilde{N}_v} \right)^{|\Delta N_v|}, \quad (3.13)$$

или

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \prod_{j=1}^{|\Delta N_v|} \frac{(\tilde{N}_v - |\Delta N_v| + j)}{(N + \tilde{N}_v - |\Delta N_v| + j)} \left(\frac{N + \tilde{N}_v}{\tilde{N}_v} \right)^{|\Delta N_v|}. \quad (3.14)$$

Но каждый из сомножителей в (3.14) меньше единицы, поэтому произведение убывает с ростом $|\Delta N_v|$ быстрее, чем растет множитель $[(N + \tilde{N}_v)/\tilde{N}_v]^{|\Delta N_v|}$.

Таким образом мы показали, что функция $h(N_v)$ убывает с ростом отклонения числа вакансий N_v от своего равновесного значения для всех значений этого отклонения. Поскольку значения $h(N_v)$ очень мало по сравнению с $h(\tilde{N}_v)$ даже при малых отклонениях $N_v - \tilde{N}_v$, то можно с пренебрежимо малой ошибкой считать, что $h(N_v)$ представляет собой распределение Гаусса (3.10) для всех значений N_v .

Подставляя (3.10) в соотношение (3.1), получаем

$$e^{-G/kT} = h(\tilde{N}_v) \sum_{\Delta N_v} e^{-(\Delta N_v)^2/\tilde{N}_v}. \quad (3.15)$$

Чтобы оценить величину суммы в правой части (3.15), заменим ее интегралом:

$$\sum_{\Delta N_v} e^{-(\Delta N_v)^2/\tilde{N}_v} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/\tilde{N}_v} dx = \sqrt{\pi\tilde{N}_v},$$

тогда равенство (3.15) примет вид

$$e^{-G/kT} = h(\tilde{N}_v) (\pi\tilde{N}_v)^{1/2}. \quad (3.16)$$

Воспользовавшись определением (3.2) для функции $h(\tilde{N}_v)$ и взяв логарифм от (3.16), найдем

$$\frac{G}{kT} = -\ln \omega(\tilde{N}_v) + \frac{G\{\tilde{N}_v\}}{kT} + \frac{1}{2} \ln(\pi\tilde{N}_v). \quad (3.17)$$

Теперь нам осталось только оценить первый логарифмический член в (3.17). Это легко сделать, если обратиться к выражению (2.11), из которого следует

$$\ln \omega(\tilde{N}_v) = N \ln \left(1 + \frac{\tilde{N}_v}{N} \right) + \tilde{N}_v \ln \frac{N + \tilde{N}_v}{\tilde{N}_v}. \quad (3.18)$$

Логарифм в первом слагаемом правой части (3.18) можно аппроксимировать первым членом его разложения в ряд, а второе слагаемое с помощью (2.13) можно выразить через потенциал образования вакансии. В результате выражение (3.18) примет вид

$$\ln \omega(\tilde{N}_v) = \tilde{N}_v + \tilde{N}_v \frac{G_v^f}{kT}. \quad (3.19)$$

Далее, подставляя (3.19) в (3.17) и пренебрегая членом $1/2 \ln(\pi\tilde{N}_v)$ по сравнению с \tilde{N}_v , получаем

$$G = G\{\tilde{N}_v\} - \tilde{N}_v G_v^f - \tilde{N}_v kT. \quad (3.20)$$

Считая, что термодинамический потенциал $G\{\tilde{N}_v\}$ зависит от равновесного числа вакансий \tilde{N}_v линейным образом, т. е.

$$G\{\tilde{N}_v\} = G^0 + \tilde{N}_v G_v^f, \quad (3.21)$$

где G^0 — термодинамический потенциал кристалла без вакансий, окончательно находим

$$G = G^0 - \tilde{N}_v kT. \quad (3.22)$$

Выражение (3.21) эквивалентно предположению, что каждая вакансия дает в не зависящую от конфигурации системы часть потенциала Гиббса вклад, равный потенциалу образования вакансии. Мы ограничились настолько малой концентрацией вакансий, что влияние их друг на друга можно не принимать во внимание. Концентрация вакансий в простых кристаллах по порядку величины равна 10^{-4} ат.%, и, следовательно, использование приближения (3.21) и приближений, основанных на неравенствах $\tilde{N}_v/N \ll 1$ и $\ln \tilde{N}_v \ll \tilde{N}_v$, оправдывается.

Выражение (3.22) позволяет нам вычислить все термодинамические функции кристалла в зависимости от концентрации вакансий и получить дифференциальные соотношения между величинами, связанными с образованием вакансий. Интересно отметить, что два последних слагаемых в выражении (3.20) представляют собой вклад вакансий в зависящую от конфигурации часть термодинамического потенциала кристалла. Таким образом, конфигурационная энтропия вакансий равна

$$S_v^c = k\tilde{N}_v \left[1 + \frac{G_v^f}{kT} \right]. \quad (3.23)$$

Как мы увидим позднее, этот конфигурационный вклад означает, что энтропия кристалла не равна просто сумме энтропии кристалла без вакансий и энтропии образования вакансий.

§ 4. ВАКАНСИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Выражение (3.22) показывает, что каждая вакансия дает в потенциал Гиббса чистого моноатомного кристалла вклад, равный $-kT$. Используя это выражение и обычные формулы термодинамики, мы можем найти вклады вакансий во все термодинамические функции. Энтропия, объем, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость при постоянном давлении, теплоемкость при постоянном объеме, коэффициент теплового расширения и коэффициент сжимаемости определяются следующими формулами:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.1)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad (4.2)$$

$$U = G + TS - PV, \quad (4.3)$$

$$H = U + PV = G + TS, \quad (4.4)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (4.5)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_P - TV \frac{\alpha^2}{\beta}, \quad (4.6)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (4.7)$$

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (4.8)$$

Величины, характеризующие дефект, удобно выразить через потенциал образования вакансии, причем точно таким же образом, как мы выражали величины, характеризующие кристалл, через термодинамический потенциал кристалла. Итак, напомним следующие определения:

Энтродия образования вакансии

$$S_v^f \equiv - \left(\frac{\partial G_v^f}{\partial T} \right)_P. \quad (4.9)$$

Объем образования вакансии

$$V_v^f \equiv \left(\frac{\partial G_v^f}{\partial P} \right)_T. \quad (4.10)$$

Внутренняя энергия образования вакансии

$$U_v^f \equiv G_v^f + TS_v^f - PV_v^f. \quad (4.11)$$

Энтальпия образования вакансии

$$H_v^f \equiv U_v^f + PV_v^f = G_v^f + TS_v^f. \quad (4.12)$$

Теплоемкость образования вакансии при постоянном давлении

$$(C_v^f)_P \equiv \left(\frac{\partial H_v^f}{\partial T} \right)_P. \quad (4.13)$$

Теплоемкость образования вакансии при постоянном объеме

$$(C_v^f)_V \equiv \left(\frac{\partial U_v^f}{\partial T} \right)_V. \quad (4.14)$$

Коэффициент теплового расширения при образовании вакансии

$$\alpha_v^f \equiv \frac{1}{V_v^f} \left(\frac{\partial V_v^f}{\partial T} \right)_P. \quad (4.15)$$

Коэффициент сжимаемости при образовании вакансии

$$\beta_v^f \equiv - \frac{1}{V_v^f} \left(\frac{\partial V_v^f}{\partial P} \right)_T. \quad (4.16)$$

Эти определения гарантируют нам, что величины, характеризующие образование дефектов, подчиняются обычным правилам термодинамики. Однако в общем случае нельзя сказать, что вышенаписанные величины дают аддитивный вклад от каждой вакансии в соответствующие величины, характеризующие кристалл в целом. Хотя это и верно для внутренней энергии и энтальпии, подобная аддитивность не соблюдается, например, для потенциала Гиббса и энтропии.

Чтобы вычислить величины (4.1) — (4.8), используя для G выражения (3.22), нам необходимо знать, чему равны производные от концентрации вакансий по давлению и температуре. Из формулы (2.13) и определения величин, характеризующих образование вакансий, получаем

$$\left(\frac{\partial N_v}{\partial T} \right)_P = \frac{N_v H_v^f}{kT^2}, \quad (4.17)$$

$$\left(\frac{\partial N_v}{\partial P} \right)_T = - \frac{N_v V_v^f}{kT}. \quad (4.18)$$

Начиная с этого момента, мы будем для удобства опускать тильду над величиной N_v , подразумевая, что концентрация вакансий, фигурирующая в термодинамических формулах, относится к равновесному состоянию.

Используя выражение (3.22) в формулах (4.1) — (4.8), после некоторых алгебраических преобразований получаем выражения для следующих термодинамических характеристик кристалла:

Энтропия

$$S = S^0 + \frac{N_v}{T} [H_v^f + kT], \quad (4.19)$$

или

$$S = S^0 + S_v^z + N_v S_v^f, \quad (4.20)$$

где S_v^z — конфигурационная энтропия вакансий, определяемая выражением (3.23), а индекс 0 означает, как обычно, соответствующую характеристику для гипотетического кристалла без дефектов.

Объем

$$V = V^0 + N_v V_v^f. \quad (4.21)$$

Внутренняя энергия

$$U = U^0 + N_v U_v^f. \quad (4.22)$$

Энтальпия

$$H = H^0 + N_v H_v^f. \quad (4.23)$$

Теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = C_P^0 + N_v \left[(C_v^f)_P + \frac{(H_v^f)^2}{kT^2} \right]. \quad (4.24)$$

Коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \alpha^0 + \frac{N_v V_v^f}{V^0} \left[\alpha_v^f - \alpha^0 + \frac{H_v^f}{kT^2} \right]. \quad (4.25)$$

Коэффициент сжимаемости

$$\beta = \beta^0 + \frac{N_v V_v^f}{V^0} \left[\beta_v^f - \beta^0 + \frac{V_v^f}{kT} \right]. \quad (4.26)$$

При получении формул (4.25) и (4.26) мы пренебрегли членами, квадратичными по $N_v V_v^f / V^0$, и приняли следующее приближение:

$$\left(1 + \frac{N_v V_v^f}{V^0} \right)^{-1} = 1 - \frac{N_v V_v^f}{V^0}. \quad (4.27)$$

Теперь используем выражения (4.24), (4.25) и (4.27) в формуле (4.6), определяющей теплоемкость при постоянном объеме. Считая все вклады за счет вакансий малыми по сравнению с соответствующими величинами для кристалла в целом и сохраняя только члены первого порядка по концентрации вакансий, получаем следующий результат:

$$C_V = C_V^0 + N_v \left[(C_v^f)_P + \frac{(H_v^f)^2}{kT^2} \right] + \frac{N_v V_v^f}{V^0} (C_V^0 - C_P^0) \left[\frac{2\alpha_v^f}{\alpha^0} + \frac{2H_v^f}{\alpha^0 kT^2} - \frac{\beta_v^f}{\beta^0} - \frac{V_v^f}{\beta^0 kT} \right]. \quad (4.28)$$

При помощи вышенаписанных формул можно исследовать влияние вакансий на все термодинамические функции. Отметим, что только в формулах для объема, внутренней энергии и энтальпии влияние вакансий можно учесть, добавляя аддитивный вклад соответствующих величин, характеризующих образование вакансий. Для всех других термодинамических величин формулы имеют более сложный вид.

§ 5. ФУНКЦИИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ ВАКАНСИЙ

Формула (2.13) для равновесной концентрации вакансий часто записывается с учетом (4.11) в следующем виде:

$$\frac{N_v}{N} = e^{S_v^{\ddagger}/kT} e^{-U_v^{\ddagger}/kT} e^{-PV_v^{\ddagger}/kT} \quad (5.1)$$

(в знаменателе мы пренебрегли величиной N_v по сравнению с N). Именно эта форма записи используется для экспериментального определения изменений энергии и объема, связанных с образованием вакансии. Обычно измеряют зависимость от температуры какой-либо характеристики кристалла, пропорциональной концентрации вакансий, при постоянном (как правило, атмосферном) давлении. Затем строят зависимость $\ln N_v$ от $1/T$, так называемый график Аррениуса, из которого и находят энергию образования вакансии. Объем образования вакансии определяется наклоном прямой, представляющей зависимость $\ln N_v$ от давления P при постоянной температуре.

Графический метод проще всего использовать в тех случаях, когда энергия образования вакансий, их энтропия и объем не зависят от температуры и давления, по крайней мере в пределах точности эксперимента. Следовательно, весьма важным становится вопрос о зависимости потенциала образования вакансии от температуры и давления. Если график Аррениуса или кривая зависимости $\ln N_v$ от давления P обнаруживают некоторую кривизну, то это может быть вызвано двумя причинами. Первая из них заключается в том, что кривая отражает фактическую зависимость от температуры или давления величин, характеризующих образование вакансии. Вторая причина появления кривизны — влияние фактора, не связанного с образованием вакансий. Таким фактором может быть, например, образование связи между вакансией и примесью или возникновение бивакансии. Без дополнительного теоретического анализа трудно сделать выбор между этими двумя возможностями.

Важно отметить, что линейность графика Аррениуса сама по себе не гарантирует независимость энергии U_v^{\ddagger} от температуры. Если эта энергия зависит от температуры линейным образом, то в результате график Аррениуса будет изображаться прямой. Точно так же, если объем образования вакансии обратно пропорционален давлению, то зависимость $\ln N_v$ от давления P будет линейной.

Здесь и в § 6 будет развито теоретическое описание различных величин, связанных с образованием вакансий, причем таким образом, чтобы читатель получил некоторое представление о физических факторах, определяющих эти величины. Также будет показано, что для большинства чистых моноатомных кристаллов

энтропия, энергия и объем образования вакансий с достаточной точностью являются постоянными.

Чтобы вычислить потенциал Гиббса, связанный с образованием одной вакансии, а следовательно, и все другие величины, характеризующие образование вакансий, мы начнем с исследования выражения (2.9)

$$G_v^f = \left[\frac{\partial G \{N_v\}}{\partial N_v} \right]_{N_v = \tilde{N}_v}. \quad (5.2)$$

Поскольку мы имеем дело с кристаллами, в которых концентрация вакансий мала, мы примем, что производная, стоящая в правой части определения (5.2), не зависит от концентрации вакансий. Тогда эта производная равна разности термодинамических потенциалов кристалла, имеющего одну вакансию, и кристалла без вакансий вообще:

$$G_v^f = G' - G^0, \quad (5.3)$$

где G' — термодинамический потенциал кристалла, содержащего одну вакансию, а G^0 — термодинамический потенциал кристалла без вакансий.

Законность такого определения G' и G^0 обусловлена тем, что термодинамический потенциал кристалла $G \{N_v\}$ не включает конфигурационный вклад от вакансий. Таким образом, мы можем вычислять свободную энергию, используя канонический ансамбль; прибавляя к полученному выражению произведение PV , получаем

$$G' = A' + PV', \quad (5.4)$$

$$G^0 = A^0 + P^0V^0, \quad (5.5)$$

где величины, относящиеся к кристаллу с одной вакансией, отмечены штрихом, а относящиеся к кристаллу без вакансии — индексом 0. Свободная энергия определяется в соответствии с выражением (3.13) из гл. 2 следующим образом:

$$A' = E_0' + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln(1 - e^{-hv_j'/kT}), \quad (5.6)$$

$$A^0 = E_0^0 + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln(1 - e^{-hv_j^0/kT}), \quad (5.7)$$

где все обозначения очевидны.

Из вышесказанного ясно, что все величины, характеризующие образование вакансий и определенные соотношениями (4.9)–(4.14), представляют собой разности соответствующих

величин для кристалла с одной вакансией и кристалла без вакансии, т. е.

$$S_v^f = S' - S^0, \quad (5.8)$$

$$V_v^f = V' - V^0, \quad (5.9)$$

$$U_v^f = U' - U^0, \quad (5.10)$$

$$H_v^f = H' - H^0, \quad (5.11)$$

$$(C_v^f)_P = C'_P - C_P^0, \quad (5.12)$$

$$(C_v^f)_V = C'_V - C_V^0. \quad (5.13)$$

Здесь снова штрихом отмечены величины для кристалла с одной вакансией, а индексом 0 — величины для кристалла без вакансии.

Из-за множителя $1/V_v^f$ перед производными в (4.15) и (4.16) вклад вакансии в величину коэффициента теплового расширения и коэффициента сжимаемости не выражается в виде простых разностных формул, а определяется следующими соотношениями:

$$V_v^f \alpha_v^f = \alpha' V' - \alpha^0 V^0, \quad (5.14)$$

$$V_v^f \beta_v^f = \beta' V' - \beta^0 V^0. \quad (5.15)$$

Теперь для вычисления величин, характеризующих образование вакансий, и, следовательно, для определения зависимости концентрации вакансий от температуры и давления в нашем распоряжении находится метод расчета, основанный на использовании канонического ансамбля, и аппарат теории квазигармонических колебаний в кристалле.

Температура Дебая θ_D определяет максимальную частоту нормальных колебаний, так что для температур, больших θ_D , величина $h\nu/kT$ мала. Поэтому в высокотемпературном пределе формулы (5.6) и (5.7) можно значительно упростить. Так как в кристалле концентрация вакансий имеет заметную величину только при высоких температурах, мы примем приближение, согласно которому

$$e^{-h\nu_j'/kT} \approx 1 - \frac{h\nu_j'}{kT} \quad (5.16)$$

и

$$e^{-h\nu_j^0/kT} \approx 1 - \frac{h\nu_j^0}{kT}. \quad (5.17)$$

В этом приближении формулы (5.6) и (5.7) приобретают вид

$$A' = E'_0 + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln \frac{h\nu'_j}{kT}, \quad (5.18)$$

$$A^0 = E^0_0 + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln \frac{h\nu^0_j}{kT}. \quad (5.19)$$

Используя формулы (5.18), (5.19) и (5.3)—(5.5), можно записать потенциал Гиббса, связанный с образованием вакансии, следующим образом:

$$G^i_v = (E'_0 - E^0_0) + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln \frac{\nu'_j}{\nu^0_j} + P(V' - V^0). \quad (5.20)$$

Из вывода выражения (5.20) ясно, что первые два члена в правой его части представляют собой свободную энергию образования вакансии:

$$A^i_v = (E'_0 - E^0_0) + kT \sum_{j=1}^{3N} \ln \frac{\nu'_j}{\nu^0_j}, \quad (5.21)$$

так что, используя термодинамические соотношения

$$S^i_v = - \left(\frac{\partial A^i_v}{\partial T} \right)_V, \quad (5.22)$$

$$U^i_v = A^i_v + TS^i_v, \quad (5.23)$$

получаем

$$S^i_v = -k \sum_{j=1}^{3N} \ln \frac{\nu'_j}{\nu^0_j}, \quad (5.24)$$

$$U^i_v = (E'_0 - E^0_0); \quad (5.25)$$

отсюда сравнивая выражения (4.11) и (5.20), приходим к выводу, что должно иметь место следующее равенство:

$$V^i_v = V' - V^0. \quad (5.26)$$

При получении выражений (5.24)—(5.26) сделано физически разумное предположение о том, что частоты колебаний и нулевые энергии являются явными функциями только объема кристалла и зависят от температуры и давления лишь неявным образом — через объем.

Для анализа зависимости потенциала образования вакансии от температуры разложим выражение, определяющее этот потенциал, в ряд Тейлора по давлению и температуре, сохраняя

члены вплоть до второго порядка. Разложение будем проводить в окрестности точки $P = 0$, $T = T_m$ (T_m — температура плавления); в результате получим

$$G_v^i(P, T) = G_v^i(0, T_m) + P \left(\frac{\partial G_v^i}{\partial P} \right)_{0, T_m} + (T - T_m) \left(\frac{\partial G_v^i}{\partial T} \right)_{0, T_m} + \\ + \frac{P^2}{2} \left(\frac{\partial^2 G_v^i}{\partial P^2} \right)_{0, T_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 G_v^i}{\partial T^2} \right)_{0, T_m} + \\ + P(T - T_m) \left(\frac{\partial^2 G_v^i}{\partial T \partial P} \right)_{0, T_m}. \quad (5.27)$$

Это выражение можно упростить, если воспользоваться введенными ранее определениями величин, характеризующих образование вакансий. Тогда будем иметь

$$G_v^i(P, T) = \hat{G}_v^i - (T - T_m) \hat{S}_v^i + P \hat{V}_v^i - \frac{(T - T_m)^2}{2T_m} (\hat{C}_v^i)_P - \\ - \frac{1}{2} P^2 \hat{\beta}_v^i \hat{V}_v^i + P(T - T_m) \hat{\alpha}_v^i \hat{V}_v^i, \quad (5.28)$$

где значком \wedge отмечены термодинамические величины при нулевом давлении и температуре плавления. Теплоемкость при постоянном давлении, стоящая в четвертом слагаемом (5.28), определяется термодинамическим соотношением

$$\left(\frac{\partial S_v^i}{\partial T} \right)_P = \frac{(C_v^i)_P}{T}. \quad (5.29)$$

Из экспериментов по измерению зависимости концентрации вакансий от температуры и давления в металлах с гранцентрированной кубической решеткой следует, что $U_v^i \approx 1$ эВ, $S_v^i \approx k$ и $V_v^i \approx v/2$, где v — атомный объем. Чтобы обнаружить изменения потенциала образования вакансии с температурой и давлением, описываемые квадратичными членами в разложении (5.28), точность осуществляемых в настоящее время экспериментов недостаточна. В самом деле, если для $\hat{\beta}_v^i$ и $\hat{\alpha}_v^i$ взять значения, равные по порядку величины измеренным значениям коэффициента сжимаемости и коэффициента теплового расширения, то простой расчет покажет, что последние два члена в (5.28) пренебрежимо малы по сравнению с членом $P \hat{V}_v^i$ вплоть до давлений порядка 50 000 атмосфер. Уэлч показал, что значения α_v^i и β_v^i у меди действительно довольно близки к значениям α^0 и β^0 ¹⁾. В основе расчетов Уэлча лежало рассмотрение

¹⁾ Из уравнения (3.22) на стр. 93 в работе [35] легко найти, что $\beta_v^i \approx \approx 1,34\beta^0$ и $\alpha_v^i \approx 0,95\alpha^0$.

проблемы на атомном уровне. Он проанализировал энергии взаимодействия ионных остовов, распределение электронов и колебания решетки в идеальном и дефектном кристаллах.

Величину четвертого члена в разложении (5.28) можно оценить, зная теплоемкость образования дефекта. Теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме связаны друг с другом следующим образом:

$$(C_v^i)_p = (C_v^i)_V + T \left[\frac{V' \alpha'^2}{\beta'} - \frac{V^0 \alpha^0{}^2}{\beta^0} \right]. \quad (5.30)$$

Используя выражения (5.14) и (5.15) и полагая $\alpha'_v \approx \alpha^0$, $\beta'_v \approx \beta^0$, легко показать, что с хорошей точностью справедливо соотношение

$$(C_v^i)_p = (C_v^i)_V. \quad (5.31)$$

Теплоемкость при постоянном давлении для кристалла, содержащего одну вакансию, в высокотемпературном приближении Дебая, согласно формуле (8.8) из гл. 2, равна

$$C'_V = 3Nk \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta'_D}{T} \right)^2 \right], \quad (5.32)$$

а для идеального кристалла имеем

$$C^0_V = 3Nk \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta^0_D}{T} \right)^2 \right]. \quad (5.33)$$

Значение θ'_D отличается от значения θ^0_D , так как температура Дебая зависит от изменения объема кристалла. Перемещение внутреннего атома на поверхность увеличивает объем кристалла на один атомный объем. Объем, занимаемый вакансией, однако, меньше атомного объема, так как атомы, окружающие вакансию, движутся по направлению к ее центру, стремясь занять новое равновесное положение, в котором восстановились бы действовавшие на них силы отталкивания, исчезнувшие после удаления атома из узла решетки. Этот процесс приводит к изменению полного объема на отрицательную величину V^R , называемую *релаксированным объемом*. Таким образом, если через v обозначить атомный объем, то

$$V_v^i = v + V^R. \quad (5.34)$$

Релаксированный объем состоит из двух частей. Когда в кристалле происходит подобная релаксация, любая сферическая поверхность с центром в месте расположения вакансии, удерживаемая окружающими атомами, сжимаясь, уменьшает объем на величину ΔV^∞ . Эта величина равна объему V^R только в случае бесконечного кристалла. Искажения в расположении атомов

вокруг вакансии приводят к возникновению напряжений во всем кристалле. Однако поверхность кристалла должна быть свободна от напряжений и для уравнивания поверхностных сил, вызванных полем напряжений, порождаемым вакансией, на поверхности кристалла необходимо приложить дополнительные силы изображения. Эти силы дадут добавочный вклад ΔV^I в величину объема релаксации¹⁾. Вклад ΔV^I носит название *объема изображения*. Таким образом, имеем

$$V_v^I = v + \Delta V^\infty + \Delta V^I. \quad (5.35)$$

Объемы ΔV^∞ и ΔV^I можно вычислить в рамках теории упругости при помощи методов, разработанных Эшелби. Обе величины ΔV^∞ и ΔV^I отрицательны для вакансий в благородных металлах. Для меди $\Delta V^\infty \approx -0,326v$ и $\Delta V^I \approx -0,16v$ (см. [35], гл. 2). Из трех слагаемых в правой части (5.35) только слагаемое ΔV^I соответствует изменению объема, связанному с возникновением напряжений в кристалле, и, следовательно, это есть единственный член в изменении объема, который влияет на температуру Дебая. Поэтому, используя приближение Грюнайзена (см. § 11 и 12 гл. 2), получаем

$$\frac{\theta'_D - \theta_D^0}{\theta_D^0} = -\gamma \frac{\Delta V^I}{V^0}. \quad (5.36)$$

Объединяя выражения (5.32), (5.33) и (5.36), находим

$$(C_v^I)_V = -\frac{3Nk}{20T^2} \left[(\theta_D^0)^2 \left(1 - \gamma \frac{\Delta V^I}{V^0} \right)^2 - (\theta_D^0)^2 \right]. \quad (5.37)$$

Поскольку $\Delta V^I/V^0 \ll 1$, последнее равенство можно переписать в виде

$$(C_v^I)_V = \frac{3}{10} \frac{\Delta V^I}{v} \frac{k(\theta_D^0)^2}{T^2} \gamma, \quad (5.38)$$

где $v = V^0/N$ — атомный объем. Для меди $\theta_D/T_m = 0,23$ и $\gamma \approx 2$, так что, согласно равенству (5.38), изменение теплоемкости при температуре плавления равно примерно $-0,05k$.

Этот расчет несомненно носит очень грубый характер, так как он связывает все изменение теплоемкости при образовании вакансии с изменением объема ΔV^I , происходящим в результате возникновения напряжений в кристалле, рассматриваемых в рамках линейной теории упругости. Однако смещения атомов, окружающих вакансию, слишком велики, чтобы их можно было корректно описывать в рамках теории упругости. Более строгий расчет должен был бы опираться на рассмотрение силовых

¹⁾ Более подробно упругое поле точечных дефектов описано в книге [37]. — *Прим. ред.*

постоянных атомов, окружающих вакансию, и включать вычисление по этим постоянным измененным частот колебаний. С помощью подобных расчетов были сделаны попытки определить энтропию образования вакансии. Однако при проведении расчетов встретились значительные трудности, и точные результаты оказались очень чувствительными к деталям использованных моделей.

Для обоснования метода обработки экспериментальных данных (по крайней мере в случае металлов с плотноупакованной структурой) мы можем принять, что теплоемкость $(C_v^f)_v$ является пренебрежимо малой величиной, так как никакие улучшения точности расчета в рамках нашей модели не увеличат ее значение — $0,05k$ до такого, чтобы появилась необходимость при интерпретации эксперимента учитывать в разложении (5.28) четвертое слагаемое.

Следовательно, для плотноупакованных кристаллов мы будем писать

$$G_v^f \approx \hat{G}_v^f - (T - T_m) \hat{S}_v^f + P \hat{V}_v^f, \quad (5.39)$$

или

$$G_v^f = \hat{U}_v^f - T \hat{S}_v^f + P \hat{V}_v^f; \quad (5.40)$$

поэтому можно ожидать, что график Аррениуса на самом деле дает нам значение энергии образования вакансии, а график зависимости $\ln N_v$ от давления P — значение изменения объема, сопровождающего возникновение вакансии.

Приближение, сделанное при выводе (5.39), сохраняет силу, если только изменение объема под действием сил изображения мало, и коэффициенты теплового расширения и сжимаемости в области кристалла вблизи вакансии не слишком сильно отличаются от своих значений для идеального кристалла. Хотя это, по-видимому, и верно в случае плотноупакованных кристаллов, однако неверно для натрия, который обладает более рыхлой объемноцентрированной структурой.

§ 6. ВАКАНСИИ, БИВАКАНСИИ И МЕЖДОУЗЕЛЬНЫЕ АТОМЫ

До сих пор мы предполагали, что единственным видом дефектов в рассматриваемом моноатомном кристалле является вакансия. В случае благородных металлов, как экспериментально, так и теоретически, доказано, что потенциал образования вакансии значительно меньше по величине потенциала образования других дефектов. Однако другие точечные дефекты определенно существуют, и можно ожидать, что их значимость по сравнению с моновакансиями различна для разных веществ. Например, оказывается, что в алюминии вблизи температуры плавления около 40% пустых узлов решетки заняты бивакансиями, в то

время как в меди вблизи ее точки плавления бивакансиями заняты только около 0,1% пустых узлов.

Попадающая часть имеющейся у нас количественной информации о точечных дефектах в металлах относится к границирированным кубическим кристаллам. В этих кристаллах при анализе равновесного состояния необходимо принимать во внимание только вакансии и иногда бивакансии, а междоузельные атомы можно не учитывать, так как энергия их образования слишком велика. Нет оснований считать, что полученные результаты сохранят силу для более рыхлых структур. У натрия, например, размеры ионного остова малы по сравнению с расстоянием между ближайшими соседями, и можно ожидать, что энергия образования междоузельного атома в натрии будет значительно меньше, чем для плотноупакованных металлов. К сожалению, число работ, посвященных изучению таких рыхлых структур, явно недостаточно для идентификации природы и числа всех присутствующих точечных дефектов; однако имеются серьезные указания на то, что в щелочных металлах существует большое разнообразие структур из точечных дефектов, которые не наблюдаются в плотноупакованных кристаллах.

В данном параграфе будет рассмотрено сосуществование вакансий, бивакансий и междоузельных атомов в чистом монокристалле. Концентрация дефектов будет определяться по формулам, являющимся непосредственным обобщением формулы (2.15):

$$\begin{aligned}\frac{\partial G(V, 2V, I)}{\partial N_v} &= 0, \\ \frac{\partial G(V, 2V, I)}{\partial N_{2v}} &= 0, \\ \frac{\partial G(V, 2V, I)}{\partial N_I} &= 0,\end{aligned}\tag{6.1}$$

где N_v , N_{2v} , N_I — число вакансий, бивакансий и междоузельных атомов соответственно, а $G(V, 2V, I)$ — термодинамический потенциал кристалла, содержащего N атомов, N_v вакансий, N_{2v} бивакансий и N_I междоузельных атомов. Этот потенциал определяется выражением

$$G(V, 2V, I) = G\{V, 2V, I\} - kT \ln \omega(V, 2V, I),\tag{6.2}$$

где $G\{V, 2V, I\}$ — потенциал Гиббса без учета конфигурационного вклада, а $\omega(V, 2V, I)$ — число способов размещения N атомов, N_v вакансий, N_{2v} бивакансий, N_I междоузельных атомов по решетке, содержащей L нормальных узлов и L междоузлий, причем

$$L = N + N_v + 2N_{2v}.\tag{6.3}$$

Термодинамический потенциал без учета конфигурационного вклада определяется статистической суммой в полной аналогии с выражением (2.4).

При выполнении дифференцирования в формулах (6.1) число атомов считается постоянной величиной, так что вакансии и бивакансии возникают при перемещении атомов из объема кристалла на его поверхность, в то время как междоузельный атом возникает при перемещении атома с поверхности в междоузельное положение, находящееся внутри объема.

Формулы (6.1) и (6.2) приводят к следующим условиям равновесия для точечных дефектов:

$$\frac{\partial \ln \omega(V, 2V, I)}{\partial N_v} = \frac{G_v^f}{kT}, \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial \ln \omega(V, 2V, I)}{\partial N_{2v}} = \frac{G_{2v}^f}{kT}, \quad (6.5)$$

$$\frac{\partial \ln \omega(V, 2V, I)}{\partial N_I} = \frac{G_I^f}{kT}, \quad (6.6)$$

где G_v^f , G_{2v}^f , G_I^f — потенциалы образования вакансии, бивакансии и междоузельного атома соответственно, которые определяются следующими соотношениями:

$$G_v^f \equiv \frac{\partial G(V, 2V, I)}{\partial N_v}, \quad (6.7)$$

$$G_{2v}^f \equiv \frac{\partial G(V, 2V, I)}{\partial N_{2v}}, \quad (6.8)$$

$$G_I^f \equiv \frac{\partial G(V, 2V, I)}{\partial N_I}. \quad (6.9)$$

Так как при дифференцировании число атомов в кристалле сохраняется постоянным, то G_v^f есть изменение термодинамического потенциала при перемещении атома из внутреннего узла решетки на поверхность кристалла, G_{2v}^f есть изменение термодинамического потенциала при перемещении двух соседних атомов из внутренних узлов решетки на поверхность кристалла, а G_I^f — изменение термодинамического потенциала при перемещении атома с поверхности кристалла в междоузельное положение внутри кристалла.

Как обычно, мы будем полагать, что концентрация дефектов достаточно мала; следовательно, их взаимодействием друг с другом можно пренебречь и считать, что потенциалы образования точечных дефектов не зависят от их концентрации.

Статистический вес $\omega(V, 2V, I)$ получается, во-первых, подсчетом числа способов размещения N_{2v} бивакансий по L узлам

решетки, затем подсчетом числа способов размещения N_v вакансий по оставшимся узлам и, наконец, подсчетом числа способов размещения N_I междоузельных атомов по междоузлиям. При выполнении этого расчета налагается ограничение, состоящее в том, что различные типы дефектов не могут быть ближайшими соседями¹⁾. В результате число $\omega(V, 2V, I)$ равно произведению трех сомножителей:

$$\omega(V, 2V, I) = \omega_{2v} \omega_v \omega_I, \quad (6.10)$$

где

$$\omega_{2v} = \frac{(z/2)^{N_{2v}}}{N_{2v}!} \prod_{m=0}^{N_{2v}-1} (L - 2m), \quad (6.11)$$

$$\omega_v = \frac{[L - (z' + 2) N_{2v}]!}{[L - (z' + 2) N_{2v} - N_v]! N_v!}, \quad (6.12)$$

$$\omega_I = \frac{[L - z_I N_v - (z'_I + 2) N_{2v}]!}{[L - z_I N_v - (z'_I + 2) N_{2v} - N_I]! N_I!}. \quad (6.13)$$

В этих выражениях z — число ближайших соседних узлов у данного узла решетки, z' — число ближайших соседних узлов у бивакансии, z_I — число ближайших соседних междоузлий у вакансии и z'_I — число междоузлий, являющихся ближайшими соседями бивакансии, определенное таким образом, что $z'_I + 2$ есть число междоузлий вокруг бивакансии, в которых запрещено появляться междоузельным атомам.

Продифференцировать выражение для статистического веса довольно утомительно, но эта процедура выполняется непосредственно. Единственно, что необходимо при этом использовать, это — приближение $\ln(1+x) = x$ для малых x и, кроме того, нужно считать число дефектов величиной малой по сравнению с числом узлов. Логарифмирование произведения (6.11) выполняется следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln \prod_{m=0}^{N_{2v}-1} (L - 2m) &= \sum_{m=0}^{N_{2v}-1} \ln(L - 2m) = \\ &= \sum_{m=0}^{N_{2v}-1} \ln L \left(1 - \frac{2m}{L}\right) \approx \sum_{m=0}^{N_{2v}-1} \left(\ln L - \frac{2m}{L}\right) \approx N_{2v} \ln L. \end{aligned}$$

¹⁾ Детальный анализ расчета статистического веса изложен в гл. 7.

Используя эти приближения, находим

$$\ln \omega(V, 2V, I) = N_v + N_v \ln \frac{L}{N_v} + N_{2v} + N_{2v} \ln \frac{L}{N_{2v}} + N_I + N_I \ln \frac{L}{N_I} \quad (6.14)$$

и

$$\frac{\partial \ln \omega(V, 2V, I)}{\partial N_v} = \ln \frac{L}{N_v}, \quad (6.15)$$

$$\frac{\partial \ln \omega(V, 2V, I)}{\partial N_{2v}} = \ln \frac{zL}{2N_{2v}}, \quad (6.16)$$

$$\frac{\partial \ln \omega(V, 2V, I)}{\partial N_I} = \ln \frac{L}{N_I}. \quad (6.17)$$

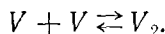
Подставляя эти результаты в (6.4) — (6.6), получаем следующие выражения, определяющие равновесную концентрацию дефектов:

$$\frac{N_v}{L} = e^{-G_v^f/kT}, \quad (6.18)$$

$$\frac{N_{2v}}{L} = \frac{z}{2} e^{-G_{2v}^f/kT}, \quad (6.19)$$

$$\frac{N_I}{L} = e^{-G_I^f/kT}. \quad (6.20)$$

Концентрации вакансий и бивакансий связаны между собой определенным соотношением, так как две моновакансии могут, объединившись, образовать одну бивакансию, а бивакансия может диссоциировать на две моновакансии. Этот процесс можно формально представить в виде следующей химической реакции:



Константа равновесия, характеризующая равновесные концентрации реагентов в этой реакции, определяется формулой

$$K(2V \rightleftharpoons V_2) \equiv \frac{N_{2v}/L}{(N_v/L)^2}. \quad (6.21)$$

Согласно выражениям (6.18) и (6.19), правую часть (6.21) можно представить так:

$$\frac{N_{2v}/L}{(N_v/L)^2} = \frac{z}{2} e^{-[G_{2v}^f - 2G_v^f]/kT}. \quad (6.22)$$

Величина G^{vv} , определяемая как

$$G^{vv} = 2G_v^f - G_{2v}^f, \quad (6.23)$$

представляет собой термодинамический потенциал связи вакансий в бивакансии, поскольку равна изменению термодинамиче-

ского потенциала при распаде бивакансии на две моновакансии. Выражение (6.22) обычно записывается в следующем виде:

$$\frac{N_{2v}}{L} = \frac{z}{2} \left(\frac{N_v}{L} \right)^2 e^{G^{vv}/kT}. \quad (6.24)$$

Полное число пустых узлов N_v^T равно

$$N_v^T = N_v + 2N_{2v}, \quad (6.25)$$

или с учетом (6.18) и (6.19)

$$\frac{N_v^T}{L} = e^{-G_v^f/kT} \left[1 + ze^{-(G_v^f + G^{vv})/kT} \right]. \quad (6.26)$$

Определив равновесную концентрацию дефектов, выведем теперь выражение для термодинамического потенциала кристалла, используя способ, полностью аналогичный применявшемуся при выводе выражения (3.22). Если считать термодинамический потенциал $G\{V, 2V, I\}$ без учета конфигурационного вклада линейной функцией концентрации дефектов, то можно записать

$$G\{V, 2V, I\} = G^0 + N_v G_v^f + N_{2v} G_{2v}^{2f} + N_I G_I^f. \quad (6.27)$$

Подставляя это выражение и выражение (6.14) в (6.2), а также используя (6.18) — (6.20), получаем следующий результат:

$$G(V, 2V, I) = G^0 - kT [N_v + N_{2v} + N_I]. \quad (6.28)$$

Выражение (6.28) представляет собой непосредственное обобщение формулы (3.22). Точно так же, как в § 4, мы можем теперь найти выражения для всех термодинамических функций кристалла, явным образом зависящих от концентрации дефектов. Приведем ниже эти выражения:

$$S = S^0 + \frac{N_v}{T} [H_v^f + kT] + \frac{N_{2v}}{T} [H_{2v}^f + kT] + \frac{N_I}{T} [H_I^f + kT], \quad (6.29)$$

$$V = V^0 + N_v V_v^f + N_{2v} V_{2v}^f + N_I V_I^f, \quad (6.30)$$

$$U = U^0 + N_v U_v^f + N_{2v} U_{2v}^f + N_I U_I^f, \quad (6.31)$$

$$H = H^0 + N_v H_v^f + N_{2v} H_{2v}^f + N_I H_I^f, \quad (6.32)$$

$$C_P = C_P^0 + N_v \left[(C_v^f)_P + \frac{(H_v^f)^2}{kT^2} \right] + \\ + N_{2v} \left[(C_{2v}^f)_P + \frac{(H_{2v}^f)^2}{kT^2} \right] + N_I \left[(C_I^f)_P + \frac{(H_I^f)^2}{kT^2} \right], \quad (6.33)$$

$$\alpha = \alpha^0 + \frac{N_v V_v^f}{V_0} \left[\alpha_v^f - \alpha^0 + \frac{H_v^f}{kT^2} \right] + \frac{N_{2v} V_{2v}^f}{V_0} \left[\alpha_{2v}^f - \alpha^0 + \frac{H_{2v}^f}{kT^2} \right] + \\ + \frac{N_I V_I^f}{V_0} \left[\alpha_I^f - \alpha^0 + \frac{H_I^f}{kT^2} \right], \quad (6.34)$$

$$\beta = \beta^0 + \frac{N_v V_v^f}{V_0} \left[\beta_v^f - \beta^0 + \frac{V_v^f}{kT} \right] + \frac{N_{2v} V_{2v}^f}{V_0} \left[\beta_{2v}^f - \beta^0 + \frac{V_{2v}^f}{kT} \right] + \frac{N_l V_l^f}{V_0} \left[\beta_l^f - \beta^0 + \frac{V_l^f}{kT} \right]. \quad (6.35)$$

Величины, характеризующие дефекты, определены точно таким же образом, как в § 4, и все они снабжены соответствующими индексами. При выводе формул (6.34) и (6.35) мы пренебрегли величинами второго порядка по концентрации дефектов.

§ 7. НЕКОТОРЫЕ ЧИСЛОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Чтобы определить значения энергии и энтропии образования дефектов, используется целый ряд экспериментальных методов. Сюда включаются измерения электросопротивления закаленных и подвергнутых облучению металлов, высокотемпературные измерения теплоемкости и

Параметры точечных дефектов для некоторых металлов

Данные взяты из книги [46].

Металл	U_v^f , эВ	S_v^f	U^{vv} , эВ	S_{2v}^f
Ag	1			
Cu	1,05	0,4 k	0,1	
Au	0,87	0,5 k		
Ni	1,4	1,5 k	0,3	2 k
Al	0,65	0,8 k	0,3	1 k

Таблица 6.1

коэффициента теплового расширения, сравнение результатов измерений коэффициента теплового расширения дилатометрическим и рентгеновским методами, определение величины выделения энергии, запасенной в облученных и пластически деформированных образцах, измерение диффузии и изучение внутреннего трения.

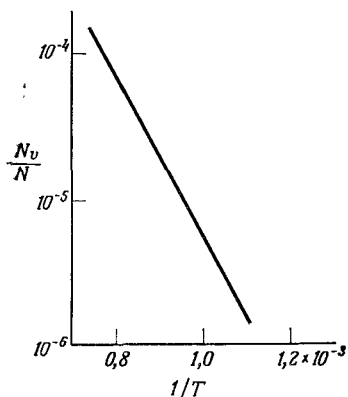
Различные методы согласуются между собой в том смысле, что полученные с их помощью результаты грубо сравнимы друг с другом. Однако точность любого из известных результатов находится под сомнением, несмотря на то, что результаты являются плодом большого числа тщательных и в высшей степени хорошо поставленных исследований. Эта неуверенность в абсолютной правильности результатов объясняется двумя причинами:

1. Дефекты присутствуют в кристаллах в малых количествах (концентрация мала), и поэтому для обнаружения их проявлений необходимо использовать очень чувствительные экспериментальные методы.

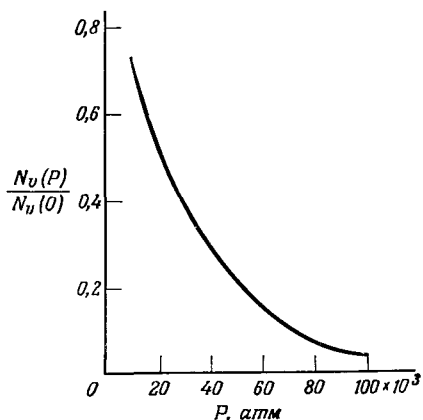
2. В большинстве материалов имеется богатое разнообразие как точечных дефектов, так и более протяженных дефектов, как, например, дислокаций и границ зерен; поэтому рассортировать

различные наблюдаемые эффекты по типу вызывающих их дефектов и взаимодействий между дефектами очень сложно, и, следовательно, при интерпретации экспериментов неизбежно имеется некоторая неопределенность.

Несмотря на эти трудности, некоторая информация о параметрах дефектов была получена. В табл. 6.1 приведены значения этих параметров для некоторых металлов. Большинство из значений параметров дано с сохранением одной значащей цифры. Для тех значений, которые кажутся лучше обоснованными, сохранены две значащие цифры.



Фиг. 6.1. Зависимость концентрации вакансий N_v/N в меди от температуры.



Фиг. 6.2. Зависимость концентрации вакансий $N_v(P)/N_v(0)$ в меди от давления в точке плавления.

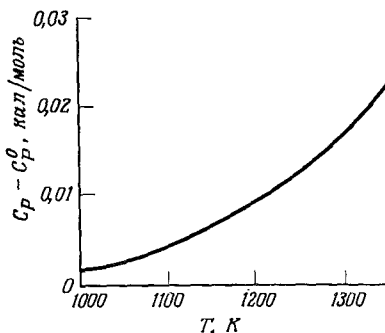
На фиг. 6.1 изображена зависимость концентрации вакансий в меди от температуры, построенная по формуле (6.18) для значений $E_v^f = 1,05$ эВ и $S_v^f = 0,4k$. Атомная концентрация вакансий при температуре, близкой к точке плавления, по порядку величины равна 10^{-4} и быстро уменьшается с понижением температуры. Из этой кривой ясно, почему эффекты, вызываемые вакансиями при их равновесной концентрации, наблюдаются только при высоких температурах. Ввиду низкой концентрации моновакансий и малой величины энергии их связи в бивакансии концентрация бивакансий в меди очень мала. Также пренебрежимо мала концентрация междоузельных атомов из-за большой величины энергии образования этих дефектов. Таким образом, для меди в состоянии равновесия преимущественным типом дефектов являются моновакансии.

Поскольку объем кристалла при образовании вакансии растет, приложение к образцу давления извне уменьшает концентрацию

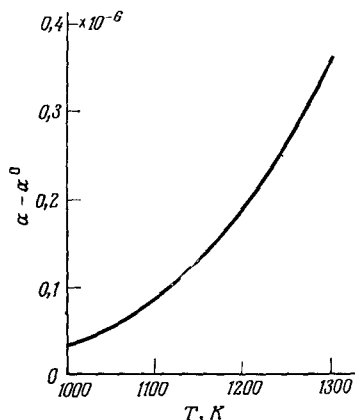
вакансий. Этот эффект графически изображен на фиг. 6.2, где в соответствии с формулой

$$\frac{N_v(P, T_m)}{N_v(0, T_m)} = e^{-PV_v^f / kT_m} \quad (7.1)$$

построена кривая зависимости от давления отношения концентраций вакансий при давлении P и при нулевом давлении (в точке плавления). В формуле (7.1), которая легко выводится из формулы (5.1), $V_v^f = 0,5v$, где v — атомный объем, а T_m — температура плавления.



Фиг. 6.3. Зависимость вклада вакансий в теплоемкость меди от температуры.



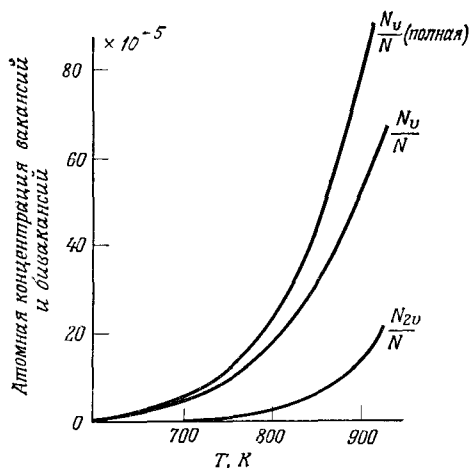
Фиг. 6.4. Зависимость вклада вакансий в коэффициент теплового расширения меди от температуры.

На фиг. 6.3 представлена зависимость от температуры вклада в теплоемкость меди за счет вакансий, рассчитанного по следующей формуле:

$$\frac{C_p - C_p^0}{N} = \frac{N_v}{N} \frac{(U_v^f)^2}{kT^2}. \quad (7.2)$$

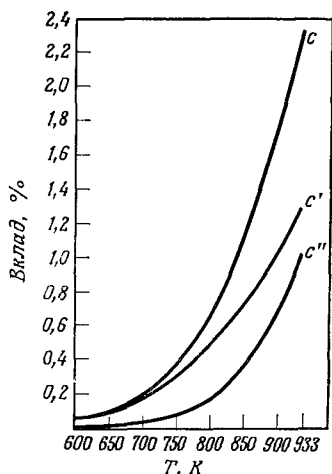
Формула (7.2) выводится непосредственно из формулы (4.24), если учесть, что при нулевом внешнем давлении $H_v^f = U_v^f$ и величина $(C_v^f)_p$ пренебрежимо мала, как показано в § 5.

Зависимость от температуры вклада вакансий в коэффициент теплового расширения меди при нулевом давлении изображена на фиг. 6.4. Этот вклад рассчитывается по формуле (4.25), причем величина $(\alpha_v^f - \alpha^0)$ отбрасывалась как пренебрежимо малая. Так как полный коэффициент теплового расширения меди равен примерно $70 \cdot 10^{-6}$, мы видим, что вакансии дают около 0,7%



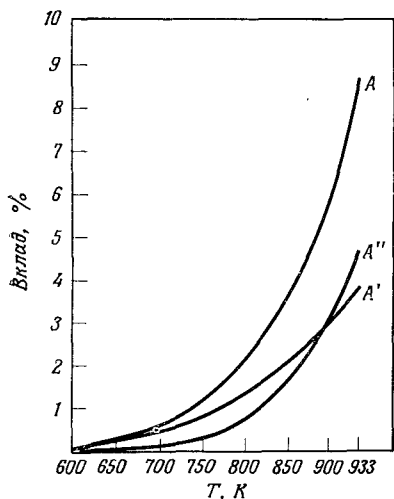
Фиг. 6.5. Зависимости атомных концентраций вакансий и бивакансий в алюминии от температуры.

N_v (полная)/ $N = N_v/N + 2N_{2v}/N$;
 N_v/N — атомная концентрация вакансий;
 N_{2v}/N — атомная концентрация бивакансий.



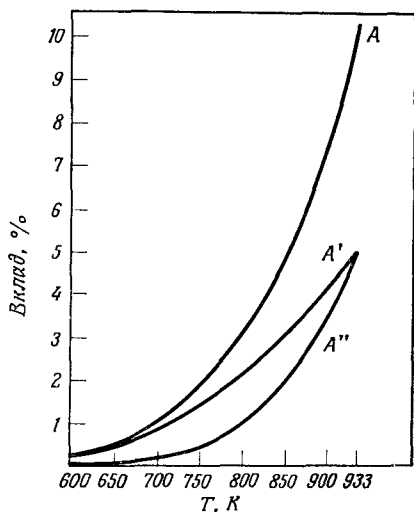
Фиг. 6.6. Зависимости вкладов различных точечных дефектов в теплоемкость алюминия от температуры.

c' — вклад моновакансий;
 c'' — вклад бивакансий;
 c — полный вклад вакансий.



Фиг. 6.7. Зависимости вкладов различных точечных дефектов в коэффициент сжимаемости алюминия от температуры.

A' — вклад моновакансий;
 A'' — вклад бивакансий;
 A — полный вклад вакансий.



Фиг. 6.8. Зависимости вкладов различных точечных дефектов в коэффициент теплового расширения алюминия от температуры.

A' — вклад моновакансий;
 A'' — вклад бивакансий;
 A — полный вклад вакансий.

полной величины эффекта в точке плавления. Относительный вклад вакансий в коэффициент сжимаемости составляет еще меньшую величину.

Хотя вышеприведенные числовые примеры и показывают, что вклады точечных дефектов в термодинамические свойства чистой меди малы, и их обычно нельзя обнаружить с достаточной точностью, используя существующие экспериментальные методы, это справедливо не для всех металлов. Величина рассматриваемых эффектов пропорциональна концентрации дефектов, а для многих металлов эта концентрация может быть значительно большей, чем в меди. Например, концентрации вакансий и бивакансий в алюминии, зависимости которых от температуры приведены на фиг. 6.5, значительно больше, чем в меди. Полная концентрация пустых узлов при температуре плавления алюминия равна примерно 10^{-3} , что в 10 раз превышает соответствующее значение для меди. Интересно отметить, что около 40% вакантных узлов объединены в бивакансии, так что пренебрегать их существованием в алюминии ни в коем случае нельзя. Более того, в следующей главе будет показано, что присутствие примесей может увеличить число вакантных узлов. Таким образом, следует ожидать, что точечные дефекты могут давать важный и измеримый вклад в термодинамические свойства некоторых металлов.

Из данных, приведенных на фиг. 6.6—6.8, мы убеждаемся в том, что вклады дефектов в теплоемкость, коэффициент сжимаемости и коэффициент теплового расширения алюминия много больше по величине, чем соответствующие вклады для меди. Действительно, эти вклады в достаточно хорошо поставленных экспериментах превосходят ошибку измерений соответствующих величин и, следовательно, являются вполне измеримыми величинами.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ СПЛАВАХ

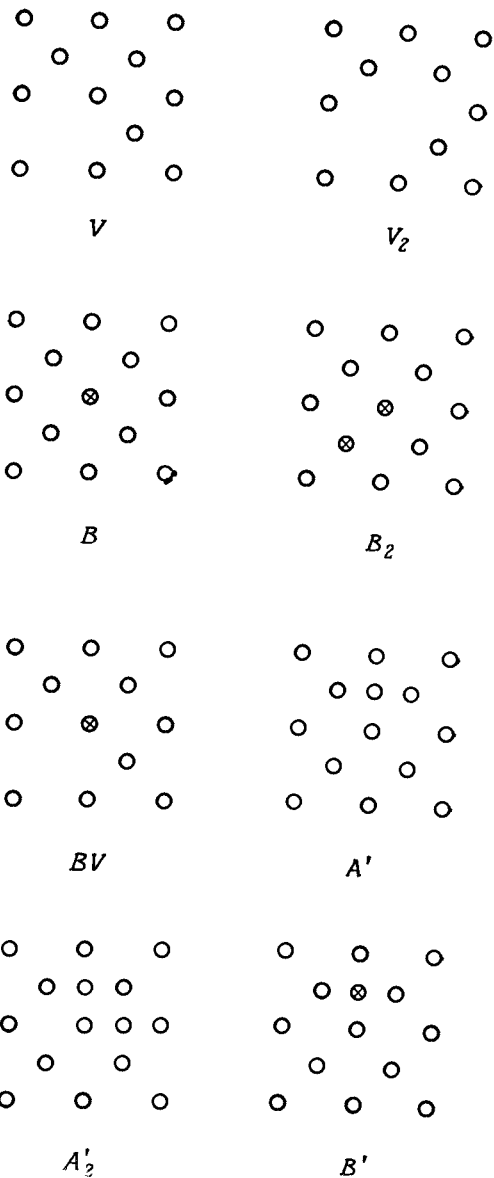
§ 1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ И ВВЕДЕНИЕ

Эта глава посвящена изучению равновесия точечных дефектов в бинарных сплавах, в которых концентрация одной из компонент мала по сравнению с концентрацией другой компоненты. В таких сплавах компоненту с малой концентрацией можно рассматривать как дефект или примесь.

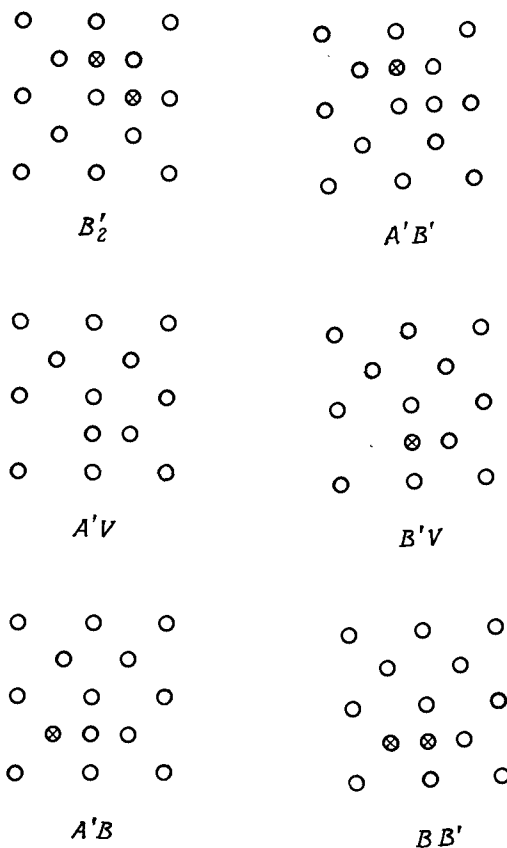
Мы ограничимся обсуждением одно- и двухцентровых дефектов, т. е. таких отклонений от локального строения, характерного для чистого идеального кристалла, в которых участвует один или пара соседних атомов. У идеальной атомной решетки все узлы заняты теми атомами, концентрация которых больше (атомами матрицы), а у идеальной решетки междоузлий все узлы пустые. Мы будем полагать, что все узлы и междоузлия у идеального кристалла эквивалентны. Результаты можно легко обобщить на случай кристалла, в котором атомы матрицы и междоузлия образуют две или более эквивалентных подрешеток, а также на кристаллы, содержащие более одного типа примеси.

Чтобы упростить наши дальнейшие рассуждения, будем называть нормальную решетку, которую образуют атомы чистого идеального кристалла, L -решеткой, содержащей L узлов, а решетку междоузлий L' -решеткой, содержащей L' узлов. Обозначим тогда различные одно- и двухцентровые дефекты следующим образом:

- V_1 — пустой узел L (моновакансия),
- V_2 — два соседних пустых узла L (бивакансия),
- B — примесный атом в узле L (решеточная примесь),
- B_2 — два примесных атома в соседних узлах L (двойная примесь),
- BV — примесный атом в узле L , соседствующем с пустым узлом L (комплекс вакансия — примесь),
- A' — атом матрицы в узле L' (междоузельный атом),
- A'_2 — два атома матрицы в соседних узлах L' (двойной междоузельный атом),
- B' — примесный атом в узле L' (примесный междоузельный атом),
- B'_2 — два примесных атома в соседних узлах L' (двойной примесный междоузельный атом),



Фиг. 7.1. Точечные дефекты и пары точечных дефектов в разбавленном сплаве.



Фиг. 7.1. (Продолжение.)

- $A'B'$ — атом матрицы и примесный атом в соседних узлах L' (комплекс междуузельный атом — примесь),
 $A'V$ — атом матрицы в узле L' , соседствующем с пустым узлом L (комплекс вакансия—междуузельный атом)¹⁾,
 $B'V$ — примесный атом в узле L' , соседствующем с пустым узлом L (комплекс вакансия — примесный междуузельный атом),
 $A'B$ — атом матрицы в узле L' , соседствующем с примесным атомом в узле L (комплекс примесь — междуузельный атом),

¹⁾ Такой комплекс называют обычно парой Френкеля. — Прим. ред.

BB' — примесный атом в узле L , соседствующем с примесным атомом в узле L' (двойная междоузельная примесь).

Первые пять из перечисленных дефектов имеют место только в основной решетке матрицы и они будут называться *дефектами замещения*; следующие пять являются дефектами решетки междоузлий, и они будут называться *междоузельными дефектами*; у четырех остальных один из центров дефекта находится в узле основной решетки, а другой — в узле решетки междоузлий, и эти дефекты будут называться *смешанными дефектами*. Перечисленные дефекты иллюстрируются на фиг. 7.1 для случая границированной плоской решетки.

В формулировке определений дефектов неявно подразумевается, что они окружены атомами матрицы (атомами A), и на самом деле в их определение должно быть включено описание непосредственного окружения дефекта. Это необходимо сделать, так как, например, при сближении двух вакансий на достаточно близкое расстояние они образуют бивакансию. Таким образом, существует предельное расстояние, до которого могут быть сближены два дефекта без потери своей индивидуальности и без превращения в некий третий дефект, т. е. в определении дефекта должно быть указано минимальное количество атомов типа A , окружающих дефект. В общем случае, чем сильнее искажена решетка, тем больше это минимальное число. Таким образом, в плотноупакованных структурах область кристалла, определяющая междоузельный атом, будет больше по размеру, чем область, определяющая вакансию, потому что междоузельный атом искажает решетку значительно сильнее вакансии.

Так же как и в предыдущей главе, в основу нашего анализа будет положен изобарический ансамбль. Однако теперь мы будем рассматривать равновесную систему, состоящую из разбавленного сплава и газовой фазы, содержащей атомы типа A и B . Такое рассмотрение позволит нам исследовать не только равновесие дефектов внутри кристалла, но также и равновесие твердое тело — пар и его связь с равновесной дефектной структурой. Потенциал Гиббса кристалла, содержащего N_A атомов типа A , N_B атомов типа B и $N_{(i)}$ дефектов типа (i) и находящегося в равновесии с газом, имеющим N_A^g атомов типа A и N_B^g атомов типа B , запишем в следующем виде:

$$e^{-G/kT} = \sum_{N_A, N_B, N_{(i)}} \omega(N_A, N_B, N_{(i)}) \times e^{-G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}/kT} e^{-G^g(N_A^g, N_B^g)/kT}. \quad (1.1)$$

В этом выражении полные числа атомов A и атомов B являются постоянными. Функция $G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}$ есть термодина-

мический потенциал кристалла, содержащего N_A атомов A , N_B атомов B и $N_{(i)}$ дефектов типа (i) без учета конфигурационного вклада, связанного с распределением дефектов по решетке. Определение термодинамического потенциала $G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}$ полностью аналогично определению (2.4) из гл. 6. Функция $G^g(N_A^g, N_B^g)$ есть термодинамический потенциал газовой фазы.

Чтобы определить равновесную концентрацию дефектов, нужно опять, как в гл. 6, найти наиболее вероятное распределение, что эквивалентно выделению максимального члена в сумме (1.1). Следовательно, термодинамический потенциал системы, в которой кристалл с N_A атомами A , N_B атомами B и $N_{(i)}$ дефектами типа (i) находится в равновесии с газом, содержащем N_A^g атомов A и N_B^g атомов B , мы в полной аналогии с выражением (2.14) из гл. 6 определим формулой

$$G_{cg}(N_A, N_B, N_{(i)}) = G\{N_A, N_B, N_{(i)}\} + G^g(N_A^g, N_B^g) - kT \ln \omega(N_A, N_B, N_{(i)}). \quad (1.2)$$

Эта формула дает термодинамический потенциал системы в случае, если числа N_A , N_B , $N_{(i)}$, N_A^g и N_B^g принимают свои наиболее вероятные значения. Наиболее вероятные значения чисел определяются условием

$$\delta G_{cg}(N_A, N_B, N_{(i)}) = 0, \quad (1.3)$$

где вариация берется по возможным изменениям в составе газа и в строении кристалла. Так как система (кристалл + газ) является замкнутой, изменение в составе кристалла может иметь место только при соответствующем изменении в составе газовой фазы. Например, уменьшение числа вакансий в кристалле на единицу соответствует перемещению атома A из газа в пустой узел решетки кристалла. В общем случае изменение числа дефектов (i) -го типа в кристалле сопровождается перемещением атомов типа A и B из газовой фазы в кристалл или наоборот.

Конечно, условие (1.3) сохраняет силу при любой произвольной вариации состава кристалла, и его, следовательно, можно применить в случае любого конкретного процесса образования дефекта. В наших целях удобно и поучительно использовать условие (1.3) для специально определенных вариаций, связанных с образованием дефектов. Если условие (1.3) применить к формуле (1.2) и вычислить вариации по обычным рецептам, то получим

$$kT \left. \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_{(i)}} \right|_P = \left. \frac{\partial G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}}{\partial N_{(i)}} \right|_P + \left. \frac{\partial G^g(N_A^g, N_B^g)}{\partial N_{(i)}} \right|_P; \quad (1.4)$$

здесь производные отвечают изменениям статистического веса и термодинамических потенциалов, сопровождающим какой-либо конкретный процесс образования дефекта. Индекс P обозначает конкретный процесс, для которого реализуется вариация.

§ 2. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЕС ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

В этом параграфе мы определим статистический вес в случае разбавленного сплава, содержащего только дефекты замещения. Пусть задана решетка из L эквивалентных узлов, в которых размещено N_A атомов типа A , N_B атомов типа B , N_v моновакансий, N_{2v} бивакансий, N_{2B} пар примесных атомов и N_{Bv} комплексов примесь — вакансия. Сплав является разбавленным, и, следовательно,

$$\begin{aligned} N_B &\ll N_A, \\ N_v &\ll N_A, \\ N_{2v} &\ll N_A, \\ N_{2B} &\ll N_A, \\ N_{Bv} &\ll N_A. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Полное число узлов решетки равно

$$L = N_A + N_B + N_v + 2N_{2v} + 2N_{2B} + 2N_{Bv}, \quad (2.2)$$

и полные числа атомов B и вакантных узлов равны

$$N_B^T = N_B + 2N_{2B} + N_{Bv}, \quad (2.3)$$

$$N_v^T = N_v + 2N_{2v} + N_{Bv}. \quad (2.4)$$

Как отмечалось в § 1, каждый дефект определяется малым элементом объема, таким, что если элементы объема двух дефектов перекрываются, то дефекты теряют свою индивидуальность и трансформируются в некий третий дефект. Пусть Z — число узлов решетки, попадающих в такой элемент объема для одноцентровых дефектов (вакансия, примесь), и пусть Z' — число узлов решетки, попадающих в элемент объема для двухцентровых дефектов (бивакансия, двойная примесь, комплекс вакансия — примесь). В простейшем случае, когда элемент объема дефекта определяется требованием, чтобы ближайшие соседи вакантного узла или примесного атома являлись только атомами типа A , тогда $Z = z + 1$ и $Z' = z' + 2$, где z — число ближайших соседей у узла решетки и z' — число ближайших соседей у пары соседних узлов.

Статистический вес $\omega = \omega(N_A, N_B, N_v, N_{2v}, N_{2B}, N_{Bv})$ есть число способов размещения по решетке N_A атомов A , N_B атомов B , N_v моновакансий, N_{2v} бивакансий, N_{2B} примесных пар и N_{Bv}

комплексов примесь — вакансии. Чтобы вычислить это число, мы будем использовать сначала слегка модифицированный метод Лидьярда и Ховарда [47, 48]. Следуя предложенной ими процедуре, возьмем пустую решетку и рассчитаем число способов размещения пар примесей по узлам L , затем число способов размещения бивакансий по оставшимся узлам, число способов размещения комплексов вакансии — примесь по все еще пустым узлам и, наконец, число способов окончательного заполнения решетки атомами A , атомами B и вакансиями. Перемножив все эти числа, получим полный статистический вес для нашей системы.

Обозначим число способов размещения N_{2B} примесных пар по L узлам через ω_{2B} и будем вычислять его следующим образом:

Число способов размещения первой пары в решетке равно просто числу пар, которое можно образовать из L узлов. Поскольку оба члена пары идентичны, это число равно

$$\frac{zL}{2}.$$

Рассчитаем теперь число способов размещения второй пары примесей по оставшимся узлам. Первая пара резервирует за собой Z' узлов, так что число способов размещения второй пары равно

$$\frac{z}{2}(L - Z').$$

Продолжая вычисления в том же духе, получаем

$$\left(\frac{z}{2}\right)^{N_{2B}} \prod_{l=1}^{N_{2B}-1} (L - Z'l). \quad (2.5)$$

Но формула (2.5) включает и все такие распределения, в которых пары просто меняются местами друг с другом, а эти перестановки необходимо исключить из рассмотрения, поскольку пары неразличимы. Следовательно, чтобы получить искомое число ω_{2B}^{LX} , нужно разделить формулу (2.5) на число перестановок $N_{2B}!$

$$\omega_{2B}^{LX} = \frac{1}{N_{2B}!} \left(\frac{z}{2}\right)^{N_{2B}} \prod_{l=1}^{N_{2B}-1} (L - Z'l). \quad (2.6)$$

Индексы LX означают, что при расчете использовался метод Лидьярда — Ховарда.

Разместив в решетке примесные пары, рассчитаем теперь число способов размещения бивакансий. Этот расчет производится в точности так же, как расчет ω_{2B}^{LX} , за исключением того,

что теперь число узлов, в которые можно поместить бивакансии, равно $L - \Delta_1$, где

$$\Delta_1 = Z'N_{2B}. \quad (2.7)$$

Следовательно, число способов размещения бивакансий по узлам решетки, в которую уже помещены примесные атомы, равно

$$\omega_{2v}^{\text{лх}} = \frac{1}{N_{2v}!} \left(\frac{z}{2}\right)^{N_{2v}} \prod_{m=0}^{N_{2v}-1} (L - \Delta_1 - Z'm). \quad (2.8)$$

В точности таким же образом находим, что число способов размещения N_{Bv} комплексов примесь — вакансия при наличии в решетке примесных пар и бивакансий составляет

$$\omega_{Bv}^{\text{лх}} = \frac{1}{N_{Bv}!} z^{N_{Bv}} \prod_{n=0}^{N_{Bv}-1} (L - \Delta_2 - Z'n), \quad (2.9)$$

где

$$\Delta_2 = Z'N_{2B} + Z'N_{2v}. \quad (2.10)$$

В формуле (2.9) вместо множителя $z/2$ поставлен множитель z , так как теперь пара состоит из различных объектов, и в этом случае число возможных различных пар на один узел решетки равно z .

Теперь осталось $(L - \Delta_3)$ незанятых узлов, где

$$\Delta_3 = Z'N_{2B} + Z'N_{2v} + Z'N_{Bv}, \quad (2.11)$$

и мы должны разместить по ним еще N_A атомов A , N_B атомов B и N_v вакансий. Число способов размещения атомов B по оставшимся узлам равно просто

$$\omega_B^{\text{лх}} = \frac{(L - \Delta_3)!}{N_B! (L - \Delta_3 - N_B)!}, \quad (2.12)$$

и, наконец, число способов размещения N_v вакансий и N_A атомов A по все еще незанятым узлам составляет

$$\omega_v^{\text{лх}} = \frac{(L - \Delta_4)!}{N_v! (L - \Delta_4 - N_v)!}, \quad (2.13)$$

где

$$\Delta_4 = Z'N_{2B} + Z'N_{2v} + Z'N_{Bv} + ZN_B. \quad (2.14)$$

Полный статистический вес равен просто произведению индивидуальных весов различных дефектов, и, таким образом, с помощью метода Лидьярда — Ховарда получаем

$$\omega^{\text{лх}} = \omega_{2B}^{\text{лх}} \omega_{2v}^{\text{лх}} \omega_{Bv}^{\text{лх}} \omega_B^{\text{лх}} \omega_v^{\text{лх}}. \quad (2.15)$$

По поводу этого метода необходимо сделать несколько замечаний.

Во-первых, окончательный результат зависит от того, в какой последовательности мы размещали дефекты по узлам решетки. Если, например, сначала помещать в решетку бивакансии, а потом примесные пары, то в выражении для ω_{2v}^{IX} будет отсутствовать число $\Delta_1 (= Z'N_{2B})$, а в выражении для ω_{2B}^{IX} появится число $Z'N_{2v}$, а не Δ_1 .

Во-вторых, при подсчете числа ω_B^{IX} учитывались некоторые конфигурации, в которых атомы B соседствуют друг с другом, и поэтому ω_B^{IX} не есть в точности число способов размещения «изолированных» атомов B , т. е. атомов B , окруженных z атомами типа A . Аналогичное замечание относится к способу расчета ω_v^{IX} .

Значение статистического веса ω^{IX} является, однако, достаточно точным, если число дефектов мало, и полученные с учетом его формулы, определяющие концентрацию дефектов, верны при условии: N (дефектов) $\ll N_A$.

Произведения, стоящие в выражениях (2.6), (2.8) и (2.9), можно упростить. Все они имеют вид

$$P \equiv \prod_{j=0}^{N_d-1} (L - \Delta' - Z'j), \quad (2.16)$$

или

$$\ln P = \sum_{j=0}^{N_d-1} \ln(L - \Delta' - Z'j), \quad (2.17)$$

$$\ln P = \sum_{j=0}^{N_d-1} \ln L + \sum_{j=0}^{N_d-1} \ln \left(1 - \frac{\Delta' + Z'j}{L} \right). \quad (2.18)$$

Так как мы ограничились рассмотрением случая, когда $(\Delta' + Z'N_d) \ll L$, логарифм во второй сумме в (2.18) можно разложить в ряд Тейлора и оставить первый член этого ряда. Тогда обе суммы в (2.18) можно вычислить; в результате получим

$$\ln P = N_d \ln L - N_d \frac{\Delta'}{L} - N_d^2 \frac{Z'}{2L}. \quad (2.19)$$

Если концентрация дефектов, определяемая отношением Δ'/L , достигает значения порядка 10^{-3} и не более, а число L равно по порядку величины 10^{22} , то отношением $\Delta'/2L$ определенно можно пренебречь по сравнению с $\ln L$, причем погрешность составит около 10^{-5} (10^{-3} ‰). Допуская такую ошибку и учитывая, что последним членом в (2.19) можно также пренебречь по сравнению с первым, мы получаем

$$P = L^{N_d}. \quad (2.20)$$

Применяя эту формулу к произведениям, стоящим в выражениях (2.6), (2.8) и (2.9), находим

$$\omega_{2B}^{\text{ЛХ}} = \frac{1}{N_{2B}!} \left(\frac{zL}{2} \right)^{N_{2B}}, \quad (2.21)$$

$$\omega_{-v}^{\text{ЛХ}} = \frac{1}{N_{2v}!} \left(\frac{zL}{2} \right)^{N_{2v}}, \quad (2.22)$$

$$\omega_{Bv}^{\text{ЛХ}} = \frac{1}{N_{Bv}!} (zL)^{N_{Bv}}. \quad (2.23)$$

Выражения (2.12) и (2.13), определяющие статистические веса примесных атомов и вакансий, также можно упростить. Взяв логарифм выражения (2.12) и используя приближение Стирлинга, получим

$$\begin{aligned} \ln \omega_B^{\text{ЛХ}} = & (L - \Delta_3) \ln (L - \Delta_3) - \\ & - N_B \ln N_B - (L - \Delta_3 - N_B) \ln (L - \Delta_3 - N_B). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Преобразуя это выражение, находим

$$\begin{aligned} \ln \omega_B^{\text{ЛХ}} = & - (L - \Delta_3) \ln \frac{L - \Delta_3 - N_B}{L - \Delta_3} + \\ & + N_B \ln (L - \Delta_3 - N_B) - N_B \ln N_B \end{aligned}$$

Теперь, используя для малых x приближение $\ln(1-x) \approx -x$, имеем

$$\ln \omega_B^{\text{ЛХ}} = N_B + N_B \ln L - N_B \frac{\Delta_3 + N_B}{L} - N_B \ln N_B,$$

или, пренебрегая третьим слагаемым, получаем

$$\ln \omega_B^{\text{ЛХ}} = N_B + N_B \ln \frac{L}{N_B}, \quad (2.25)$$

откуда следует

$$\omega_B^{\text{ЛХ}} = e^{N_B} \left(\frac{L}{N_B} \right)^{N_B}; \quad (2.26)$$

эта формула справедлива при условии, что число дефектов много меньше числа узлов решетки.

Аналогичным образом выражение (2.13) приводится к виду

$$\omega_v^{\text{ЛХ}} = e^{N_v} \left(\frac{L}{N_v} \right)^{N_v}. \quad (2.27)$$

Перемножая (2.21)—(2.23), (2.26) и (2.27), получаем выражение для статистического веса, рассчитанного методом Лидьяра-

да — Ховарда,

$$\omega^{\text{ЛХ}} = e^{N_{2B}} \left(\frac{zL}{2N_{2B}} \right)^{N_{2B}} e^{N_{2v}} \left(\frac{zL}{2N_{2v}} \right)^{N_{2v}} \times \\ \times e^{N_{Bv}} \left(\frac{zL}{N_{Bv}} \right)^{N_{Bv}} e^{N_B} \left(\frac{L}{N_B} \right)^{N_B} e^{N_v} \left(\frac{L}{N_v} \right)^{N_v}. \quad (2.28)$$

Выражение (2.28) можно записать в более компактном виде, если тип дефекта обозначить индексом i , так что $N_{(i)}$ будет означать число дефектов типа (i) ($i = 2B, 2v, Bv, B, v$), и если ввести множитель $\omega_{(i)}$, который принимает значение 1 для одноцентровых дефектов, z для двухцентровых дефектов, образованных парой различных объектов, и $z/2$ для дефектов, образованных парой идентичных объектов. Тогда выражение (2.28) примет вид

$$\omega^{\text{ЛХ}} = \prod_i e^{N_{(i)}} \left(\frac{\omega_{(i)} L}{N_{(i)}} \right)^{N_{(i)}}. \quad (2.29)$$

Под множителем $\omega_{(i)}$ можно понимать число различных конфигураций, возникающих при вращении дефекта.

Теперь выражение для статистического веса записано в виде, не зависящем от последовательности помещения в решетку дефектов различного типа. Этому мы добились, приняв допущение, что число дефектов мало по сравнению с числом узлов решетки.

К другому методу расчета статистического веса можно прийти, если учесть, что статистический вес — это число состояний системы, в которых кристалл обладает заданным энергетическим спектром. Таким образом, статистический вес можно найти, взяв кристалл с каким-либо разрешенным распределением дефектов по решетке и пересчитав число перестановок дефектов, которые не меняют энергию кристалла. Эта программа будет выполнена, если рассчитать число способов перемещения дефектов по кристаллу таким образом, чтобы ядра¹⁾ дефектов не перекрывались. Ядро дефекта распространяется на Z и Z' узлов для одно- и двухцентровых дефектов соответственно, так что полное число узлов, занятых дефектами, равно

$$\Delta \equiv ZN_B + ZN_v + Z'N_{2B} + Z'N_{2v} + Z'N_{Bv}. \quad (2.30)$$

Рассмотрим теперь одну примесную пару. Если положения всех остальных дефектов зафиксированы, то число конфигураций, которые можно образовать при перемещении пары по

¹⁾ Ядром дефекта обычно называют область, где нарушено кристаллографически правильное окружение узлов решетки. — *Прим. ред.*

решетке без изменения энергии кристалла, равно числу размещений пары по незанятым узлам решетки. Это число равно

$$\frac{z}{2}(L - \Delta).$$

При перемещении второй пары по решетке при фиксации всех других дефектов возникает также

$$\frac{z}{2}(L - \Delta)$$

новых конфигураций. Таким образом, число конфигураций, образующихся при перемещениях всех примесных пар при фиксированных положениях дефектов других типов, равно

$$\left[\frac{z}{2}(L - \Delta) \right]^{N_{2B}}.$$

Однако ясно, что в это число включены также распределения, отличающиеся только взаимной перестановкой двух примесных пар, и, следовательно, его нужно разделить на число перестановок $N_{2B}!$. Отсюда число различных конфигураций примесных пар, приходящееся на каждую фиксированную конфигурацию других дефектов, равно

$$\frac{1}{N_{2B}!} \left[\frac{z}{2}(L - \Delta) \right]^{N_{2B}}.$$

Очевидно, что множитель такого рода возникает при подсчете числа различных конфигураций дефектов других типов, так что полный статистический вес равен

$$\omega = \frac{\left[\frac{z}{2}(L - \Delta) \right]^{N_{2B}} \left[\frac{z}{2}(L - \Delta) \right]^{N_{2v}} [z(L - \Delta)]^{N_{Bv}} [L - \Delta]^{N_B} [L - \Delta]^{N_v}}{N_{2B}! N_{2v}! N_{Bv}! N_B! N_v!}. \quad (2.31)$$

Отметим, что полученный результат не зависит от того, в какой последовательности мы производили подсчет. Также при подсчете числа конфигураций, образующихся при перестановках по узлам решетки вакансий и атомов B , не допускалось образование новых пар. Именно эти два обстоятельства делают последний метод подсчета статистического веса (2.31) более предпочтительным по сравнению с методом Лидьярда — Ховарда.

Если для оценки факториалов использовать приближение Стирлинга в виде

$$N_{2B}! = e^{-N_{2B}} N_{2B}^{N_{2B}} \quad (2.32)$$

и снова ввести множитель $\omega_{(i)}$, равный числу различных конфигураций, возникающих при вращении пары, то выражение (2.31) приобретет вид

$$\omega = \prod_{(i)} e^{N_{(i)}} \left[\frac{\omega_{(i)}(L - \Delta)}{N_{(i)}} \right]^{N_{(i)}}. \quad (2.33)$$

Сравнивая выражения (2.29) и (2.33), видим, что последнее сводится к выражению Лидьярда — Ховарда, если Δ пренебрежимо мало по сравнению с L .

Выражение (2.33), несомненно, представляет собой общий результат в том смысле, что любой дефект, будь то дефект замещения, междоузельный дефект или дефект смешанного типа, дает в статистический вес свой вклад в виде множителя

$$\omega_{(i)} = e^{N_{(i)}} \left[\frac{\omega_{(i)}(L - \Delta)}{N_{(i)}} \right]^{N_{(i)}}. \quad (2.34)$$

Чтобы использовать эту формулу, необходимо только определить число узлов решетки, в которые можно поместить дефект, и множитель $\omega_{(i)}$.

В § 3 нам потребуются выражения для производных от статистического веса. Они даются следующим выражением:

$$\frac{\partial \ln \omega_{(i)}}{\partial N_{(i)}} = \ln \frac{\omega_{(i)}(L - \Delta)}{N_{(i)}}. \quad (2.35)$$

§ 3. КОНЦЕНТРАЦИЯ ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Теперь, определив статистический вес, мы можем использовать уравнение (1.4) и найти равновесную концентрацию дефектов. Необходимо только, применяя уравнение (1.4), конкретизировать процесс образования дефектов при переносе атомов из газовой фазы в кристалл и наоборот.

Чтобы создать вакансию, необходимо перенести или атом A , или атом B из кристалла в газ. Если переносится атом A , то уравнение (1.4) имеет вид

$$kT \left. \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v} = \left. \frac{\partial G \{ \}}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v} + \left. \frac{\partial G^g}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v}, \quad (3.1)$$

где ради удобства записи опущены аргументы в выражении для термодинамического потенциала. В производную от статистического веса в этом случае дает вклад только образование вакансий, поэтому в соответствии с выражением (2.35) имеем

$$\left. \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v} = \left. \frac{\partial \ln \omega_v}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v} = \ln \frac{L - \Delta}{N_v}. \quad (3.2)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (3.1) представляет собой изменение термодинамического потенциала в процессе образования вакансии при переносе атома A из кристалла в газовую фазу. Этот термодинамический потенциал будет обозначаться $G_v^f(A)$. Следовательно, правую часть уравнения (3.1) можно записать в виде

$$\left. \frac{\partial G\{\}}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v} + \left. \frac{\partial G^g}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v} \equiv G_v^f(A) + \mu_A, \quad (3.3)$$

где μ_A — химический потенциал компонента A в газовой фазе, так как в процессе образования вакансии в газовую фазу, находящуюся при постоянной температуре и давлении, добавляется один атом A , т. е.

$$\left. \frac{\partial G^g}{\partial N_v} \right|_{A \rightarrow v} = \left. \frac{\partial G^g}{\partial N_A} \right|_{A \rightarrow v} \equiv \mu_A.$$

Очевидно, что сумма $G_v^f(A) + \mu_A$ представляет собой термодинамический потенциал образования вакансии, как он обычно определяется. В этом можно убедиться, если производную $\partial G\{\}/\partial N_v$, фигурирующую в выражении (3.3), записать в следующем виде:

$$\frac{\partial G\{\}}{\partial N_v} = G\{N_A - 1, N_v + 1\} - G\{N_A, N_v\},$$

где $G\{N_A, N_v\}$ — термодинамический потенциал кристалла, содержащего N_A атомов A и N_v вакансий перед тем, как атом A был перенесен в газовую фазу, а $G\{N_A - 1, N_v + 1\}$ — термодинамический потенциал кристалла после того, как этот перенос был совершен, в результате чего в кристалле оказалось на один атом A меньше и на одну вакансию больше. Однако поскольку химические потенциалы μ_A в кристалле и в газе, находящихся во взаимном равновесии, равны, то

$$G\{N_A - 1, N_v + 1\} + \mu_A = G\{N_A, N_v + 1\},$$

где $G\{N_A, N_v + 1\}$ — термодинамический потенциал кристалла, содержащего N_A атомов и $N_v + 1$ вакансий. Следовательно,

$$\frac{\partial G\{\}}{\partial N_v} + \mu_A = G\{N_A, N_v + 1\} - G\{N_A, N_v\}.$$

Это выражение в точности совпадает с обычным определением энергии образования вакансии при постоянном числе атомов.

Подставляя (3.2) и (3.3) в уравнение (3.1), получаем выражение, определяющее равновесную концентрацию вакансий:

$$\frac{N_v}{L - \Delta} = \lambda_A^{-1} e^{-G_v^f(A)/kT}, \quad (3.4)$$

где λ_A — абсолютная активность компонента A , определяемая формулой

$$\lambda_A \equiv e^{\mu_A/kT}.$$

Рассмотрим теперь процесс образования вакансии при переносе из кристалла в газ атома B . Такой процесс увеличивает число вакансий и уменьшает число атомов B в кристалле, так что необходимо учесть изменение статистического веса как вакансий, так и атомов B . В этом случае из выражения (2.35) следует

$$\left. \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v} \right|_{B \rightarrow v} = \frac{\partial \ln \omega_v}{\partial N_v} - \frac{\partial \ln \omega_B}{\partial N_B},$$

или

$$\left. \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v} \right|_{B \rightarrow v} = \ln \frac{N_B}{N_v}. \quad (3.5)$$

Изменение потенциала Гиббса в процессе образования вакансии равно

$$\left. \frac{\partial G \{ \}}{\partial N_v} \right|_{B \rightarrow v} + \mu_B \equiv G_v^f(B) + \mu_B, \quad (3.6)$$

так как

$$\left. \frac{\partial G^g}{\partial N_v} \right|_{B \rightarrow v} = \frac{\partial G^g}{\partial N_B} = \mu_B,$$

где μ_B — химический потенциал компонента B .

Для рассматриваемого процесса уравнение (1.4) имеет вид

$$kT \left. \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v} \right|_{B \rightarrow v} = \left. \frac{\partial G \{ \}}{\partial N_v} \right|_{B \rightarrow v} + \left. \frac{\partial G^g}{\partial N_v} \right|_{B \rightarrow v}, \quad (3.7)$$

так что из уравнений (3.5) — (3.7) получаем

$$\frac{N_v}{N_B} = \lambda_B^{-1} e^{-G_v^f(B)/kT}, \quad (3.8)$$

где $\lambda_B = e^{\mu_B/kT}$ — абсолютная активность примеси.

Определение термодинамического потенциала образования вакансии в этом случае совершенно аналогично определению (3.3), т. е. величина $G_v^f(B) + \mu_B$ есть термодинамический потенциал образования вакансии в процессе перемещения атома B из глубины кристалла на его поверхность.

Значение равновесной концентрации атомов B можно получить, разделив формулу (3.4) на (3.8):

$$\frac{N_B}{L - \Delta} = \frac{\lambda_B}{\lambda_A} e^{-[G_v^f(A) - G_v^f(B)]/kT}. \quad (3.9)$$

Это выражение определяет равновесную растворимость атомов B в кристалле, состоящем из атомов A и находящемся в равновесии с газовой фазой. Отсюда видна тесная связь между растворимостью и процессами образования дефектов. Поскольку мы ограничились рассмотрением разбавленных сплавов, из выражения (3.9) следует, что для удовлетворения условия $N_B \ll L$ необходимо, чтобы энергия $G_{v(A)}^f$ была много больше энергии $G_{v(B)}^f$.

Чтобы определить равновесную концентрацию бивакансий, рассмотрим процесс, в котором две вакансии сближаются, образуя одну бивакансию, причем число всех других дефектов и состав газовой фазы не изменяются. В этом случае

$$\left. \frac{\partial \ln w}{\partial N_{2v}} \right|_{2v \rightarrow v_2} = -2 \frac{\partial \ln w_v}{\partial N_v} + \frac{\partial \ln w_{2v}}{\partial N_{2v}}, \quad (3.10)$$

что отвечает уничтожению двух вакансий и образованию одной бивакансии. В таком процессе изменяется термодинамический потенциал только кристалла, но не газа, так что уравнение (1.4) имеет вид

$$-2 \frac{\partial \ln w_v}{\partial N_v} + \frac{\partial \ln w_{2v}}{\partial N_{2v}} = \frac{1}{kT} \left. \frac{\partial G \{ \}}{\partial N_{2v}} \right|_{2v \rightarrow v_2}. \quad (3.11)$$

В правой части уравнения (3.11) стоит термодинамический потенциал связи вакансий в бивакансии; так как это есть разность термодинамических потенциалов связанной и свободной пар вакансий, поэтому запишем

$$G^{vv} \equiv - \left. \frac{\partial G \{ \}}{\partial N_{2v}} \right|_{2v \rightarrow v_2}. \quad (3.12)$$

Подставив выражение (3.12) в уравнение (3.11) и вычислив производные от статистических весов, получаем

$$\frac{N_{2v}}{L - \Delta} = \frac{z}{2} \left(\frac{N_v}{L - \Delta} \right)^2 e^{G^{vv}/kT}. \quad (3.13)$$

Аналогичным образом, рассматривая процесс образования двойной примесной пары из двух изолированных примесей, находим

$$\frac{N_{2B}}{L - \Delta} = \frac{z}{2} \left(\frac{N_B}{L - \Delta} \right)^2 e^{G^{BB}/kT}, \quad (3.14)$$

где G^{BB} — термодинамический потенциал связи примесной пары.

Наконец, если рассмотреть процесс образования комплекса примесь — вакансия при сближении изолированной вакансии и изолированного атома примеси, то из уравнения (1.4) будет следовать результат:

$$\frac{N_{Bv}}{L - \Delta} = z \left(\frac{N_B}{L - \Delta} \right) \left(\frac{N_v}{L - \Delta} \right) e^{G^{Bv}/kT}, \quad (3.15)$$

где G^{Bv} — термодинамический потенциал связи комплекса примесь — вакансия.

Теперь мы получили все выражения, определяющие равновесные концентрации дефектов. Из выражений для концентрации двухцентровых дефектов можно исключить концентрации одноцентровых дефектов, используя формулы (3.4) и (3.9). Ниже приводятся формулы для концентраций дефектов; в них ради удобства атомные концентрации $N_{(i)}/(L - \Delta)$ обозначены через $C_{(i)}$:

$$C_v = \lambda_A^{-1} e^{-G_{v(A)}^f/kT}, \quad (3.16)$$

$$C_{2v} = \frac{z}{2} C_v^2 e^{G^{vv}/kT}, \quad (3.17)$$

$$C_{2v} = \frac{z}{2} \lambda_A^{-2} e^{-G_{2v}^f/kT}, \quad (3.18)$$

$$C_{Bv} = z C_B C_v e^{G^{Bv}/kT}, \quad (3.19)$$

$$C_{2B} = \frac{z}{2} C_B^2 e^{G^{BB}/kT}, \quad (3.20)$$

$$C_B = \frac{\lambda_B}{\lambda_A} e^{-G_B^s/kT}, \quad (3.21)$$

$$C_{Bv} = z \frac{\lambda_B}{\lambda_A^2} e^{-G_{Bv}^f/kT}, \quad (3.22)$$

$$C_{2B} = \frac{z}{2} \left(\frac{\lambda_B}{\lambda_A} \right)^2 e^{-G_{2B}^f/kT}. \quad (3.23)$$

В этих формулах мы ввели следующие обозначения:

термодинамический потенциал образования бивакансии

$$G_{2v}^f = 2G_{v(A)}^f - G^{vv}, \quad (3.24)$$

термодинамический потенциал растворения атома примеси

$$G_B^s = G_{v(A)}^f - G_{v(B)}^f, \quad (3.25)$$

термодинамический потенциал образования комплекса примесь — вакансия

$$G_{Bv}^f = G_B^s + G_{v(A)}^f - G^{Bv}, \quad (3.26)$$

термодинамический потенциал образования примесной пары

$$G_{2B}^f = 2G_B^s - G^{BB}. \quad (3.27)$$

Формулы (3.16)—(3.23) были получены при рассмотрении разбавленного бинарного сплава, находящегося в равновесии с паром из атомов своих компонент. Однако только формулы (3.21)—(3.23) содержат параметры, величина которых зависит

от этого равновесия. Первые пять формул описывают равновесие дефектов внутри кристалла и сохраняют силу даже тогда, когда кристалл не находится в равновесии со своим паром (при условии постоянства состава кристалла). В этом случае, конечно, концентрация примесных атомов C_B не определяется формулой (3.21), а определяется полной концентрацией примесей и концентрациями C_{v^0} и C_{v^B} . Такая ситуация частичного равновесия встречается довольно часто; например, она имеет место в металле, содержащем нелетучую примесь с малой концентрацией, причем давление этой примеси в газовой фазе не бывает настолько большим, чтобы состав кристалла мог измениться. Следовательно, формулы (3.16) — (3.20) могут описывать как систему, находящуюся в состоянии внутреннего равновесия, так и систему в равновесии со своим паром. Если имеет место внешнее равновесие, концентрации дефектов, образованных с участием атомов B , не являются произвольными, а определяются формулами (3.21) — (3.23).

Отметим, что термодинамические потенциалы образования дефектов были определены по отношению к газовой фазе, поскольку мы рассматривали кристалл, находящийся в равновесии со своим паром. При изучении дефектов часто пренебрегают равновесием пар — кристалл, и тогда термодинамические потенциалы определяют, рассматривая образование дефекта в процессе переноса атомов на поверхность кристалла, или наоборот. Конечно, оба эти определения термодинамических потенциалов приводят к одним и тем же формулам для концентрации дефектов, если рассматривается только равновесие внутри кристалла. Эквивалентность результатов обеспечивается присутствием множителей λ_A и λ_B в формулах (3.16) — (3.20).

Полная концентрация вакантных узлов и атомов B определяется следующими формулами:

$$C_v^T = C_v + 2C_{2v} + C_{Bv}, \quad (3.28)$$

$$C_B^T = C_B + 2C_{2B} + C_{Bv}, \quad (3.29)$$

или

$$C_v^T = C_v \left[1 + zC_v e^{G^{vv}/kT} + zC_{Bv} e^{G^{Bv}/kT} \right], \quad (3.30)$$

$$C_B^T = C_B \left[1 + zC_{Bv} e^{G^{BB}/kT} + zC_v e^{G^{Bv}/kT} \right]. \quad (3.31)$$

Иногда бывает необходимо выразить концентрации C_B и C_{Bv} через полную концентрацию C_B^T атомов B в сплаве. Концентрацию C_B можно найти из формулы (3.31):

$$C_B = A \left\{ \left[1 + BC_B^T \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (3.32)$$

где

$$A \equiv \frac{1 + zC_v e^{G^{Bv}/kT}}{2ze^{G^{BB}/kT}} \quad (3.33)$$

и

$$B \equiv \frac{2}{A[1 + zC_v e^{G^{Bv}/kT}]} \quad (3.34)$$

Зная концентрацию C_B , можно определить концентрацию примесных пар C_{BV} по формуле (3.20). Если концентрация примесей достаточно мала, то в выражении, стоящем в скобках в формуле (3.31), можно заменить концентрацию C_B на полную концентрацию C_B^T при условии, что термодинамический потенциал связи примесной пары не слишком велик. Тогда, решая последнее уравнение относительно C_B , получаем

$$C_B \approx C_B^T [1 + zC_{Bv}^T e^{G^{BB}/kT} + zC_v e^{G^{Bv}/kT}]^{-1} \quad (3.35)$$

После того как концентрация примесных атомов C_B вычислена по формуле (3.32) или (3.35), можно найти равновесные концентрации других дефектов, используя формулы (3.16)—(3.20).

§ 4. РАВНОВЕСИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ВНУТРИ КРИСТАЛЛА

Для монокристаллического металла, содержащего нелетучую примесь, концентрация дефектов определяется формулами (3.16)—(3.20), которые вместе с формулой (3.32) устанавливают связь между условиями термодинамического равновесия дефектов внутри кристалла и полным количеством примесных атомов. Из формул (3.16), (3.19) и (3.20) получаем

$$\frac{C_{2v}}{C_v^2} = \frac{z}{2} e^{G^{vv}/kT}, \quad (4.1)$$

$$\frac{C_{Bv}}{C_B C_v} = z e^{G^{Bv}/kT}, \quad (4.2)$$

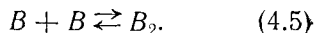
$$\frac{C_{2B}}{C_B^2} = \frac{z}{2} e^{G^{BB}/kT}. \quad (4.3)$$

Эти выражения записаны в такой форме, которая характерна для постоянных равновесия в химических реакциях. Действительно, мы можем представить себе реакцию, в процессе которой две вакансии сближаются и образуют бивакансию, и обратную реакцию, в ходе которой бивакансия распадается на две моновакансии. Эту реакцию можно записать следующим образом:

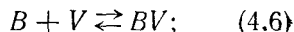


Отсюда видно, что правая часть формулы (4.1) является как раз постоянной равновесия этой реакции. Аналогично может произойти реакция, в процессе которой два примесных атома образуют примесную пару, и обратная реакция, в ходе которой

примесная пара диссоциирует. Соответствующую реакцию символически можно записать так:

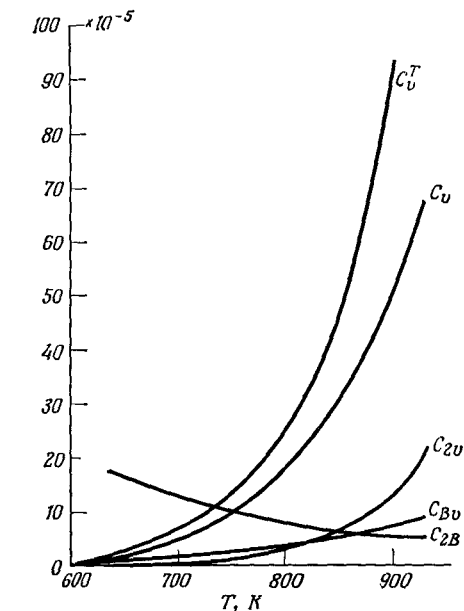


Таким образом, правая часть формулы (4.3) есть постоянная равновесия этой реакции. Для реакции вакансии — примесь имеем



ее постоянная равновесия определяется формулой (4.2).

В приведенной схеме ясно прослеживается взаимозависимость концентраций дефектов. Так, если в кристалл добавляются атомы B , то в согласии с формулой (4.2) реакция (4.6) сдвигается вправо, тем самым число комплексов вакансии — примесь и полное число вакантных узлов увеличиваются. При добавлении атомов B реакция (4.5) сдвигается также вправо и создается больше примесных пар. Увеличение температуры, однако, уменьшает отношение числа примесных пар к числу изолированных атомов примеси, так как постоянная равновесия, определяемая правой частью (4.3), уменьшается с ростом температуры.



Фиг. 7.2. Зависимости равновесных концентраций различных точечных дефектов в алюминии, содержащем 10^{-3} атомных долей примесей, от температуры.

Атомная доля:

- C_v^T — вакантных узлов;
- C_v — моновакансий;
- C_{2v} — бивакансий;
- C_{Bv} — комплексов вакансии — примесь;
- C_{2B} — примесных пар.

Добавление примесей оказывает важное влияние на условия равновесия дефектов. На фиг. 7.2 изображены зависимости концентраций разных дефектов от температуры для алюминия при полной атомной концентрации примесей, равной 10^{-3} . При расчете кривых были использованы данные табл. 6.1 и предпола-

галось, что термодинамические потенциалы связи примесной пары и комплекса вакансии — примесь равны 0,2 эВ, а энтропии связи равны нулю. Из кривых на фиг. 7.2 видно, что в зависимости от значения температуры от 10 до 20% примесных атомов образуют примесные пары, а от 3 до 12% примесных атомов участвуют в образовании комплекса вакансии — примесь. Наличие примесей также увеличивает полное число вакантных узлов. Фактически при низких температурах большая часть вакантных узлов занята комплексами вакансии — примесь. Даже при более высоких температурах примеси увеличивают число вакансий более чем на 10%.

Влияние примесей на условия равновесия дефектов, конечно, зависит от концентрации примесных атомов, а также от значений термодинамического потенциала связи. Последние не известны со сколько-нибудь удовлетворительной точностью, но можно полагать, что их значения меняются от 0 до 0,5 эВ.

§ 5. ОСТАТОЧНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЗАКАЛЕННЫХ РАЗБАВЛЕННЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Причиной возникновения электросопротивления у металла являются отклонения от идеального порядка в расположении атомов по решетке кристалла, в результате чего происходят различные процессы рассеяния электронов, ответственные за сопротивление (см. гл. 4). Так как точечные дефекты в металлах рассеивают электроны, для изучения свойств дефектов можно исследовать электросопротивление.

Электросопротивление зависит от температуры, содержания примесей и концентрации дефектов. При нормальных (близких к комнатной) температурах велико влияние температуры, поскольку в этом случае в кристалле возбуждается большое число колебаний решетки со всевозможными длинами волн. Однако при низких температурах в кристалле имеется только небольшое количество длинноволновых фононов. Таким образом, сопротивление уменьшается с понижением температуры. Вследствие того что в кристалле присутствуют примеси и дефекты, сопротивление имеет измеримую величину даже при очень низких температурах. Это есть остаточное температурно независимое сопротивление, которое представляет интерес при изучении дефектов.

Рассмотрим в целях иллюстрации чистый металл, содержащий только вакансии и дислокации. Предположим, что плотность дислокаций не зависит от температуры. Проведем теперь следующий эксперимент. Будем держать металл при некоторой высокой температуре T_q в течение такого длительного времени, чтобы в нем установилось равновесное состояние дефектов. Затем внезапно изменим температуру металла до некоторого более

низкого значения T_f . Сопротивление образца измерим при температуре жидкого гелия. Будем полагать, что температура T_f настолько низкая, что дефекты не могут двигаться, а скорость закалки от температуры T_q до T_f столь высокая, что все дефекты, присутствующие при значении температуры T_q , сохранились и при температуре T_f . Следовательно, для электросопротивления закаленного образца можно написать

$$\rho(T_q \rightarrow T_f) = \rho(D) + \rho_v C_v(T_q), \quad (5.1)$$

где $\rho(D)$ — сопротивление, обусловленное дефектами, количество которых не зависит от температуры, например дислокациями, ρ_v — удельное сопротивление (на одну атомную долю) за счет вакансий, C_v — концентрация вакансий. Фононный вклад в сопротивление отсутствует, поскольку измерения проводятся при температуре жидкого гелия. Концентрация вакансий равна концентрации их при начальной температуре закалки T_q . Если теперь другой идентичный образец исследуемого металла держать при температуре T_f в течение такого долгого времени, чтобы в образце установилось равновесное состояние точечных дефектов, то концентрация вакансий будет равна $C_v(T_f)$ и сопротивление (измеренное при температуре жидкого гелия) будет определяться формулой

$$\rho(T_f) = \rho(D) + \rho_v C_v(T_f). \quad (5.2)$$

Мы считаем температуру T_f достаточно низкой, чтобы вакансии не исчезали за счет отжига вплоть до помещения образца в жидкий гелий. Вычитая из формулы (5.1) формулу (5.2), получаем

$$(\Delta\rho)_{T_q} = \rho(T_q \rightarrow T_f) - \rho(T_f) = \rho_v [C_v(T_q) - C_v(T_f)]. \quad (5.3)$$

Будем называть $(\Delta\rho)_{T_q}$ остаточным сопротивлением закалки. Отметим, что температуру T_f можно выбрать столь низкой, что концентрация $C_v(T_f)$ окажется пренебрежимо малой. Тогда величина сопротивления закалки будет пропорциональна концентрации вакансий при температуре закалки T_q ; подставляя в формулу (5.3) выражение, определяющее концентрацию вакансий, находим

$$(\Delta\rho)_{T_q} = \rho_v e^{-G_v^f / kT_q}. \quad (5.4)$$

Заменим теперь термодинамический потенциал G_v^f на $U_v^f - TS_v^f$ и возьмем логарифм от (5.4). В результате получим

$$\ln(\Delta\rho)_{T_q} = \ln \rho_v + \frac{S_v^f}{k} - \frac{U_v^f}{kT_q}. \quad (5.5)$$

Ясно, что значение энергии образования вакансии можно найти, построив экспериментальную зависимость $\ln(\Delta\rho)_{T_q}$ от

$1/T_q$ и определив наклон прямой. Вообще говоря, значение удельного сопротивления ρ_v точно не известно, так что энтропию S_v^f нельзя определить по пересечению прямой, представляющей зависимость $\ln(\Delta\rho)_{T_q}$ от $1/T_q$ с осью ординат. Таким образом, хотя из измерений сопротивления закалки можно определить значение энергии образования дефектов, результаты относительно полной концентрации дефектов ненадежны, если только не добавить к данным об электросопротивлении данные каких-либо других экспериментов.

Описанный выше идеализированный эксперимент с закаливанием образца трудно осуществить на практике, причем основная проблема возникает при попытке провести бесконечно быструю закалку. Таким образом, в реальном эксперименте концентрация дефектов после охлаждения образца не равна концентрации их при температуре T_q , так как какое-то число дефектов исчезает в процессе охлаждения. Тем не менее, если проводить эксперименты для нескольких значений скорости охлаждения и проэкстраполировать результаты на бесконечную скорость закалки, можно получить важные данные. В частности, тщательное изучение изменения электросопротивления в процессе закалки было выполнено для чистого золота и золота, содержащего известное количество примесей. Поэтому имеет смысл рассмотреть случай разбавленного бинарного сплава, используя результаты § 3.

Вклад точечных дефектов в сопротивление разбавленного сплава замещения, как он определен в § 3, есть сумма вкладов за счет вакансий, бивакансий, растворенных атомов примеси, комплексов вакансия — примесь и примесных пар. Запишем для этого случая выражение (5.3) в виде

$$(\Delta\rho)_{T_q} = \rho(T_q \rightarrow T_f) - \rho(T_f); \quad (5.6)$$

здесь $\rho(T_q \rightarrow T_f)$ — сопротивление образца, закаленного от температуры T_q до T_f , измеренное при температуре жидкого гелия. Оно определяется формулой

$$\rho(T_q \rightarrow T_f) = \rho_v C_v(T_v) + \rho_{2v} C_{2v}(T_q) + \rho_{Bv} C_{Bv}(T_q) + \rho_B C_B(T_q) + \rho_{2B} C_{2B}(T_q); \quad (5.7)$$

далее $\rho(T_f)$ — сопротивление образца с концентрацией дефектов, характерной для конечной температуры закалки T_f . Оно равно

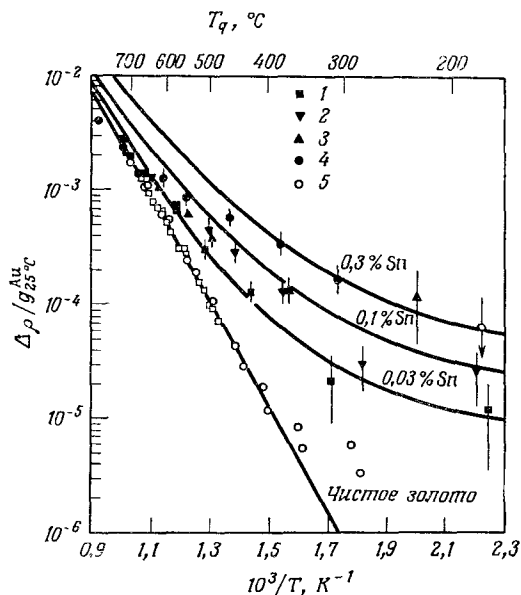
$$\rho(T_f) = \rho_v C_v(T_f) + \rho_{2v} C_{2v}(T_f) + \rho_{Bv} C_{Bv}(T_f) + \rho_B C_B(T_f) + \rho_{2B} C_{2B}(T_f). \quad (5.8)$$

В этих выражениях концентрации дефектов определены формулами (3.16) — (3.20), а ρ_v , ρ_{2v} , ρ_{Bv} , ρ_B и ρ_{2B} — удельные сопротивления (на одну атомную долю) за счет рассеяния на

вакансиях, бивакансиях, комплексах вакансия — примесь, примесях и примесных парах соответственно.

Очевидно, что в случае металла с примесями зависимость $\ln(\Delta\rho)_{T_q}$ от $1/T_q$ не является линейной.

Тщательные измерения сопротивления закалки у золота, содержащего в качестве примесей олово и серебро, были прове-



Фиг. 7.3. Зависимость остаточного электросопротивления золота с различным содержанием примесей от температуры.

Экспериментальные точки получены в работе [44].

1—Au + 0,03% Sn; 2—Au + 0,1% Sn; 3—Au + 0,1% Sn; 4—Au + 0,3% Sn; 5—чистое золото.

$$U_0^f = 0,90 \text{ эВ}; \quad U^{vv} = 0,20 \text{ эВ}; \quad U^{BB} = 0,20 \text{ эВ}; \quad U^{Bv} = 0,45 \text{ эВ}$$

Сплошные кривые — теоретические.

дены в работе [49]. Полученные в этих экспериментах данные проанализированы в статье [45] в соответствии с выражениями (5.6) — (5.8) с учетом формул (3.16) — (3.20). Результаты для золота с различным содержанием олова показаны на фиг. 7.3. Так как некоторые параметры в вышенаписанных уравнениях были неизвестны, то значения энергий образования дефектов различных типов для построения теоретических кривых, изображенных на фиг. 7.3, были рассчитаны на ЭВМ с помощью программы, обеспечивающей минимальное среднее квадратичное отклонение кривой от экспериментальных точек.

При малых добавках олова к золоту график сильно отклоняется от линейного графика Аррениуса. Детальный анализ [45] показывает, что большие отклонения от линейности при низких температурах возникают в результате существования примесных пар олово — олово. Если бы у олова отсутствовала тенденция к образованию пар, кривые были бы значительно более близки к прямым линиям.

Вышеприведенные результаты показывают, что тщательные и детальные эксперименты с закалкой образцов могут дать ценные данные. Согласно с экспериментом значения энергий связи равны $U^{vv} = 0,2$ эВ, $U^{BB} = 0,2$ эВ и $U^{Bv} = 0,45$ эВ.

§ 6. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ДЕФЕКТЫ СМЕШАННОГО ТИПА

В данном параграфе мы дадим общую теорию дефектов в разбавленных сплавах. Результаты, полученные ранее для дефектов замещения, будут обобщены на все дефекты замещения, междоузельные дефекты и дефекты смешанного типа, описанные в § 1.

Как было показано в § 2, любой дефект, будь то дефект замещения, междоузельный дефект или дефект смешанного типа, вносит в полный статистический вес множитель вида (2.34). В общем случае мы можем записать следующее выражение, определяющее число различных способов размещения дефектов в кристалле:

$$\omega = \prod_i \omega_{(i)} = \prod_i e^{N_{(i)}} \left[\frac{\omega_{(i)}(L - \Delta)}{N_{(i)}} \right]^{N_{(i)}}, \quad (6.1)$$

где произведение берется по всем видам моно- и двойных дефектов. Этот результат имеет силу при условии, что число узлов основной решетки равно числу междоузлий. Его, однако, легко обобщить и на случай, когда это равенство не выполняется: нужно лишь считать, что число L в формуле (6.1) всегда есть число узлов основной решетки, и соответствующим образом перепределить множитель $\omega_{(i)}$.

Анализ формул (3.16)—(3.23) показывает, что равновесную концентрацию дефектов всегда можно определить следующими эквивалентными выражениями:

$$\begin{aligned} C_{(i)} &= \omega_{(i)} \lambda_{(i)} e^{-G_{(i)}^f / kT}, \\ C_{(i)} &= \omega_{(i)} e^{-G_{(i)} / kT}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Формулы (6.2) верны и для определения концентрации междоузельных дефектов и дефектов смешанного типа. Величина $G_{(i)}^f$

есть термодинамический потенциал образования дефекта, определенный по отношению к газовой фазе, в то время как величина $G^{(i)}$ есть термодинамический потенциал образования дефекта путем переноса атома с поверхности кристалла внутрь его объема, или наоборот. Множитель $\omega_{(i)}$ равен числу различных конфигураций при вращении парного дефекта, а $\lambda_{(i)}$ — соответствующие абсолютные активности. Величины $\lambda_{(i)}$, $G_{(i)}^f$, $G^{(i)}$ и $\omega_{(i)}$ интерпретируются для междоузельных дефектов и дефектов смешанного типа в точности так же, как и для дефектов замещения. В рассматриваемом общем случае термодинамические потенциалы связи являются аналогами термодинамических потенциалов связи, определенных для двухцентровых дефектов замещения. Все сказанное суммируется в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Выражения для потенциалов образования, потенциалов связи, множителей $\omega_{(i)}$ и абсолютных активностей для различных точечных дефектов

Дефект	Потенциал образования	Потенциал связи	$\omega_{(i)}$	$\lambda_{(i)}$
V	$G_{v(A)}^f$	—	1	λ_A^{-1}
V_2	$G_{2v}^f = 2G_{v(A)}^f - G^{vv}$	$G^{vv} = 2G_{v(A)}^f - G_{2v}^f$	$z/2$	λ_A^{-2}
A'	G_1^f	—	1	λ_A
A'_2	$G_{21}^f = 2G_1^f - G^{11}$	$G^{11} = 2G_1^f - G_{21}^f$	$z/2$	λ_A^2
B	$G_B^s = G_{v(A)}^f - G_{v(B)}^f$	—	1	$\lambda_A^{-1}\lambda_B$
B_2	$G_{2B}^f = 2G_B^s - G^{BB}$	$G^{BB} = 2G_B^s - G_{2B}^f$	$z/2$	$\lambda_A^{-2}\lambda_B^2$
B'	$G_{B'}^s$	—	1	λ_B
B'_2	$G_{2B'}^f = 2G_{B'}^s - G^{B'B'}$	$G^{B'B'} = 2G_{B'}^s - G_{2B'}^f$	$z/2$	λ_B^2
BV	$G_{Bv}^f = G_B^s + G_{v(A)}^f - G^{Bv}$	$G^{Bv} = G_B^s + G_{v(A)}^f - G_{Bv}^f$	z	$\lambda_A^{-2}\lambda_B$
$B'V$	$G_{B'v}^f = G_{B'}^s + G_{v(A)}^f - G^{B'v}$	$G^{B'v} = G_{B'}^s + G_{v(A)}^f - G_{B'v}^f$	z	$\lambda_A^{-1}\lambda_B$
$A'B'$	$G_{1B'}^f = G_1^f + G_{B'}^s - G^{1B'}$	$G^{1B'} = G_1^f + G_{B'}^s - G_{1B'}^f$	z	$\lambda_A\lambda_B$
$A'V$	$G_{1v}^f = G_1^f + G_{v(A)}^f - G^{1v}$	$G^{1v} = G_{v(A)}^f + G_1^f - G_{1v}^f$	z	1
$A'B$	$G_{1B}^f = G_1^f + G_B^s - G^{1B}$	$G^{1B} = G_1^f + G_B^s - G_{1B}^f$	z	λ_B
BB'	$G_{BB'}^f = G_B^s + G_{B'}^s - G^{BB'}$	$G^{BB'} = G_B^s + G_{B'}^s - G_{BB'}^f$	$z/2$	$\lambda_A^{-1}\lambda_B^2$

Не все дефекты, перечисленные в табл. 7.1, будут важны для всех кристаллов. Равновесная концентрация каждого из дефектов зависит, конечно, от термодинамического потенциала его образования, и, чтобы определить, какой из дефектов преобладает в той или иной системе, необходимо знать значения этих потенциалов. В плотноупакованных металлах основным присущим им точечным дефектом является вакансия, и примесные атомы многих элементов в этом случае являются примесями замещения. Однако имеются веские свидетельства в пользу того, что кадмий растворяется в свинце при помощи так называемого диссоциативного механизма, когда атомы кадмия занимают узлы как основной решетки, так и решетки междоузлий. Более того, оказывается, что между примесным междоузельным атомом кадмия и вакансией имеет место сильное притяжение. Следовательно, в свинце, содержащем малые количества примесей, необходимо рассматривать точечные дефекты типов V , V_2 , B , B_2 , B' , B'_2 , BV , $B'V$ и BB' (в обозначениях табл. 7.1). Вероятно, довольно безопасно сделать предположение, что из этих дефектов B_2 , B'_2 и BB' имеются в кристалле в значительно меньших концентрациях, чем остальные. Представляет интерес выписать в явном виде формулы, определяющие концентрацию дефектов при диссоциативном механизме их образования, поскольку существуют эксперименты по диффузии, результаты которых интерпретируются на основе этого механизма. Тогда (в обозначениях табл. 7.1) формулы (6.2) имеют вид

$$C_v = \lambda_A^{-1} e^{-G_v^f / kT}, \quad (6.3)$$

$$C_{2v} = \frac{z}{2} \lambda_A^{-2} e^{-G_{2v}^f / kT}, \quad (6.4)$$

$$C_B = \frac{\lambda_B}{\lambda_A} e^{-G_B^s / kT}, \quad (6.5)$$

$$C_{B'} = \lambda_B e^{-G_{B'}^s / kT}, \quad (6.6)$$

$$C_{Bv} = \frac{\lambda_B}{\lambda_A^2} z e^{-G_{Bv}^f / kT}, \quad (6.7)$$

$$C_{B'v} = \frac{\lambda_B}{\lambda_A} z e^{-G_{B'v}^f / kT}. \quad (6.8)$$

Эти формулы отвечают полному равновесию для случая, когда концентрация примесей определяется парами металла, находящимися в контакте с кристаллом. Чтобы получить

формулы, описывающие равновесие дефектов внутри кристалла, рассмотрим следующие реакции:



Первые три из этих реакций соответствуют обычному образованию двойных дефектов из монодефектов. Последняя реакция отвечает перескоку примесного атома из узла основной решетки в междоузлие и наоборот. Применяя к вышенаписанным реакциям закон действующих масс, получаем

$$\frac{C_{2v}}{C_v^2} = K_1, \quad (6.13)$$

$$\frac{C_{Bv}}{C_B C_v} = K_2, \quad (6.14)$$

$$\frac{C_{B'v}}{C_{B'} C_v} = K_3, \quad (6.15)$$

$$\frac{C_{B'} C_v}{C_B} = K_4. \quad (6.16)$$

Величины K_1 , K_2 , K_3 , K_4 суть постоянные химического равновесия, значения которых просто определяются при подстановке выражений (6.3)—(6.8) в левые части формул (6.13)—(6.16). Последние совместно с формулами для концентрации вакансий полностью определяют условия внутреннего равновесия дефектов. Используя данные табл. 7.1, легко показать, что окончательные выражения для концентрации дефектов имеют вид

$$C_v = e^{-G_v^f(A)/kT}, \quad (6.17)$$

$$C_{2v} = \frac{z}{2} C_v^2 e^{G^{vv}/kT}, \quad (6.18)$$

$$C_{Bv} = z C_B C_v e^{G^{Bv}/kT}, \quad (6.19)$$

$$C_{B'v} = z C_{B'} C_v e^{G^{B'v}/kT}, \quad (6.20)$$

$$\frac{C_{B'} C_v}{C_B} = \lambda_{A'} e^{-[G_{B'}^s + G_v^f(B)]/kT}. \quad (6.21)$$

Вышенаписанные формулы, конечно, справедливы как при полном равновесии, так и когда атомы металла не переходят в газовую фазу, т. е. когда имеет место только внутреннее равновесие. В последнем случае концентрация примесей есть постоянная величина C_B^T и выполняется следующая формула:

$$C_B^T = C_B + C_{B'} + C_{Bv} + C_{B'v}. \quad (6.22)$$

§ 7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННОГО СПЛАВА

Расчет вклада всех моно- и двойных дефектов в термодинамические функции можно провести методом, аналогичным использованному в гл. 6 в случае вакансий. Этот метод заключается в том, что термодинамический потенциал кристалла представляют как сумму вклада, зависящего от конфигурации системы, и вклада, не зависящего от нее. Затем формулы для концентрации дефектов подставляют в выражения, определяющие конфигурационный вклад и, наконец, часть термодинамического потенциала, не зависящую от конфигурации расположения дефектов, записывают в виде линейной функции от энергий образования дефектов.

Термодинамический потенциал кристалла равен

$$G_c(N_A, N_B, N_{(i)}) = G\{N_A, N_B, N_{(i)}\} - kT \ln \omega(N_A, N_B, N_{(i)}). \quad (7.1)$$

Часть термодинамического потенциала $G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}$, не зависящая от конфигурации расположения дефектов, суть тот же потенциал, который фигурировал в формуле (1.2); он определяется следующей статистической суммой:

$$e^{-G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}/kT} = \sum_{i,i} \exp\left\{-\frac{1}{kT} [E_j + PV_i]\right\}, \quad (7.2)$$

где сумма берется по состояниям кристалла с любыми возможными значениями энергии E_j и объема V_i .

Подставляя выражение (6.1) в формулу (7.1), получаем

$$G_c(N_A, N_B, N_{(i)}) = G\{N_A, N_B, N_{(i)}\} - kT \sum_i N_{(i)} - kT \sum_i N_{(i)} \ln \left[\frac{\omega_{(i)}(L - \Delta)}{N_{(i)}} \right]. \quad (7.3)$$

Но из формулы (6.2) следует

$$\ln \frac{\omega_{(i)}}{C_{(i)}} \equiv \ln \left[\frac{\omega_{(i)}(L - \Delta)}{N_{(i)}} \right] = \frac{G_{(i)}^f}{kT} - \ln \lambda_{(i)}, \quad (7.4)$$

так что выражение (7.3) приобретает вид

$$G_c(N_A, N_B, N_{(i)}) = G\{N_A, N_B, N_{(i)}\} - \sum_{(i)} N_{(i)} G_{(i)}^f + \\ + kT \sum_{(i)} N_{(i)} \ln \lambda_i - kT \sum_{(i)} N_{(i)}. \quad (7.5)$$

Далее мы хотим записать часть термодинамического потенциала, не зависящую от конфигурации расположения дефектов, в виде функции, линейной по числу дефектов, считая исходным состоянием идеальный кристалл, содержащий только атомы A . Возникновение каждой новой вакансии в идеальном кристалле (N_A атомов типа A) приводит к увеличению термодинамического потенциала кристалла на величину $(G_{v(A)}^f + \mu_A)$, поскольку число атомов A при образовании вакансии не меняется, а $G_{v(A)}^f$ представляет собой изменение термодинамического потенциала при перемещении атома A из кристалла в газовую фазу. Изменение термодинамического потенциала, сопровождающее помещение атома B в идеальный кристалл, равно $(G_B^s + \mu_A)$, так как G_B^s есть потенциал, затрачиваемый на обмен местами атома B , ранее находившегося в газовой фазе, с атомом A кристалла, а μ_A определяется изменением термодинамического потенциала, требующимся для поддержания постоянным числа атомов A . Аналогичным образом можно рассчитать изменение термодинамического потенциала при возникновении всех других дефектов, перечисленных в табл. 7.1, если воспользоваться определениями потенциалов $G_{(i)}^f$. После того как это сделано и потенциал $G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}$ записан в виде функции, линейно зависящей от этих изменений термодинамического потенциала, обнаруживается, что первые три слагаемых в правой части (7.5) сводятся к значению $G^0\{N_A\}$, т. е. к не зависящей от конфигурации части термодинамического потенциала идеального кристалла, содержащего N_A атомов типа A . Вклады в потенциал $G\{N_A, N_B, N_{(i)}\}$ за счет дефектов взаимно уничтожаются со вторым и третьим слагаемыми в выражении (7.5). Следовательно, последнее приобретает вид

$$G_c(N_A, N_B, N_{(i)}) = G^0\{N_A\} - kT \sum_{(i)} N_{(i)}, \quad (7.6)$$

где $G^0\{N_A\}$ — термодинамический потенциал идеального кристалла. Это выражение представляет собой просто обобщение формул (3.22) и (6.27) из гл. 6.

Теперь, применяя формулы (4.1)–(4.8) из гл. 6 к выражению (7.6), можно определить все термодинамические функции, действуя таким же образом, как в случаях с кристаллом, содер-

жащим только вакансии, бивакансии и междоузельные атомы (см. § 4 и 6 гл. 6). Оказывается, что все вклады за счет разных дефектов аддитивны и имеют сходный вид. Окончательные выражения приводятся ниже:

$$S_c = S^0 + \sum_i \frac{N_{(i)}}{T} [H^{(i)} + kT], \quad (7.7)$$

$$V_c = V^0 + \sum_i N_{(i)} V^{(i)}, \quad (7.8)$$

$$U_c = U^0 + \sum_i N_{(i)} U^{(i)}, \quad (7.9)$$

$$H_c = H^0 + \sum_i N_{(i)} H^{(i)}, \quad (7.10)$$

$$C_P^c = C_P^0 + \sum_i N_{(i)} \left[C_P^{(i)} + \frac{H^{(i)2}}{kT^2} \right], \quad (7.11)$$

$$C_V^c = C_V^0 + \sum_i N_{(i)} \left[C_V^{(i)} + \frac{H^{(i)2}}{kT^2} \right] + (C_V^0 - C_P^0) \sum_i \frac{N_{(i)} V^{(i)}}{V^0} \times \\ \times \left[\frac{2\alpha^{(i)}}{\alpha^0} + \frac{2H^{(i)}}{\alpha^0 kT^2} - \frac{\beta^{(i)}}{\beta^0} - \frac{V^{(i)}}{\beta^0 kT} \right], \quad (7.12)$$

$$\alpha_c = \alpha^0 + \sum_i \frac{N_{(i)} V^{(i)}}{V^0} \left[\alpha^{(i)} - \alpha^0 + \frac{H^{(i)}}{kT^2} \right], \quad (7.13)$$

$$\beta_c = \beta^0 + \sum_i \frac{N_{(i)} V^{(i)}}{V^0} \left[\beta^{(i)} - \beta^0 + \frac{V^{(i)}}{kT} \right]. \quad (7.14)$$

Левые части выражений (7.7)—(7.14) представляют собой величины, описывающие свойства кристалла; они вычислены с использованием потенциала $G_c(N_A, N_B, N_{(i)})$ по формулам (4.1)—(4.8) из гл. 6. Ради краткости записи мы опустили аргументы $(N_A, N_B, N_{(i)})$ у этих величин. Термодинамические функции, снабженные индексом (i) , вычисляются из термодинамических потенциалов образования дефектов $G^{(i)}$, перечисленных во втором столбце табл. 7.1, по следующим формулам:

$$S^{(i)} = - \left(\frac{\partial G^{(i)}}{\partial T} \right)_P, \quad (7.15)$$

$$V^{(i)} = \left(\frac{\partial G^{(i)}}{\partial P} \right)_T, \quad (7.16)$$

$$U^{(i)} = G^{(i)} + TS^{(i)} - PV^{(i)}, \quad (7.17)$$

$$H^{(i)} = G^{(i)} + TS^{(i)}, \quad (7.18)$$

$$C_P^{(i)} = \left(\frac{\partial H^{(i)}}{\partial T} \right)_P, \quad (7.19)$$

$$C_V^{(i)} = \left(\frac{\partial U^{(i)}}{\partial T} \right)_V, \quad (7.20)$$

$$\alpha^{(i)} = \frac{1}{V^{(i)}} \left(\frac{\partial V^{(i)}}{\partial T} \right)_P, \quad (7.21)$$

$$\beta^{(i)} = - \frac{1}{V^{(i)}} \left(\frac{\partial V^{(i)}}{\partial P} \right)_T. \quad (7.22)$$

В выражениях для коэффициента теплового расширения и коэффициента сжимаемости члены второго порядка по концентрации дефектов были отброшены как пренебрежимо малые.

МИГРАЦИЯ АТОМОВ В ПРОСТЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ ДИФФУЗИИ

Феноменологическое описание диффузии укладывается в два закона Фика, которые представляют собой эмпирические утверждения, связывающие диффузионный поток вещества с градиентами концентрации. Для иллюстрации этих законов рассмотрим однофазный разбавленный бинарный сплав, компоненты которого неоднородно распределены по объему. Пусть концентрация примеси равна C . Концентрация является функцией координаты и времени; из-за наличия градиента концентрации возникает поток вещества. Первый закон Фика гласит, что поток диффундирующих объектов в данном направлении пропорционален градиенту концентрации в этом направлении, т. е. если J_1 — поток в направлении оси x_1 , то

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial C}{\partial x_1}, \quad (1.1)$$

где D_1 — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом диффузии*. Отрицательный знак в уравнении (1.1) отражает то обстоятельство, что диффузия идет из областей с высокой концентрацией в области с низкой концентрацией. В кристаллах с низкой симметрией, как было установлено, поток в направлении x_1 пропорционален также градиентам вдоль других осей координат. Таким образом, если через x_1, x_2, x_3 обозначить оси декартовой системы координат, то поток в направлении x_1 будет определяться обобщенным законом Фика

$$J_1 = -D_{11} \frac{\partial C}{\partial x_1} - D_{12} \frac{\partial C}{\partial x_2} - D_{13} \frac{\partial C}{\partial x_3}. \quad (1.2)$$

Аналогично, потоки вдоль осей x_2 и x_3 равны

$$J_2 = -D_{21} \frac{\partial C}{\partial x_1} - D_{22} \frac{\partial C}{\partial x_2} - D_{23} \frac{\partial C}{\partial x_3}, \quad (1.3)$$

$$J_3 = -D_{31} \frac{\partial C}{\partial x_1} - D_{32} \frac{\partial C}{\partial x_2} - D_{33} \frac{\partial C}{\partial x_3}. \quad (1.4)$$

Величины D — обобщенные коэффициенты диффузии, связывающие поток с градиентом концентрации, т. е. величина $-D_{ij}$

равна потоку в направлении i , обусловленному единичным градиентом концентрации в направлении j .

Первый закон Фика можно записать в компактной форме при помощи векторных обозначений. Если $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$ — три ортогональных единичных вектора в направлениях x_1, x_2 и x_3 , то вектор потока имеет вид

$$\mathbf{J} \equiv J_1 \mathbf{i}_1 + J_2 \mathbf{i}_2 + J_3 \mathbf{i}_3. \quad (1.5)$$

Определим также тензор второго ранга коэффициентов диффузии \mathbf{D} с компонентами D_{ij} :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

Используя определения (1.5) и (1.6), запишем первый закон Фика, выражаемый уравнениями (1.2) — (1.4), в виде

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \cdot \nabla C. \quad (1.7)$$

Второй закон Фика вытекает из первого, если воспользоваться уравнением непрерывности, которое имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) представляет собой закон сохранения вещества, записанный в математической форме, и утверждает, что любое изменение концентрации в каждом элементе объема есть результат различия в величине потоков вещества, втекающих и вытекающих из этого элемента объема.

Подставляя уравнение (1.7) в (1.8), получаем следующую обобщенную запись второго закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{D} \cdot \nabla C. \quad (1.9)$$

Экономичность записи в векторных обозначениях хорошо видна, если представить уравнение (1.9) в развернутом виде. В случае, когда коэффициенты диффузии не зависят от концентрации, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x_1^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C}{\partial x_1 \partial x_2} + D_{13} \frac{\partial^2 C}{\partial x_1 \partial x_3} + \\ & + D_{21} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2 \partial x_1} + D_{22} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2^2} + D_{23} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2 \partial x_3} + \\ & + D_{31} \frac{\partial^2 C}{\partial x_3 \partial x_1} + D_{32} \frac{\partial^2 C}{\partial x_3 \partial x_2} + D_{33} \frac{\partial^2 C}{\partial x_3^2}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) записано в произвольной системе координат, единичные векторы которой суть \mathbf{i}_1 , \mathbf{i}_2 , \mathbf{i}_3 . Однако всегда можно выбрать такую систему координат, в которой все недиагональные компоненты D_{ij} тензора (1.6) равны нулю. Предположим, что это сделано, тогда матрица D_{ij} будет диагональной:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Величины D_1 , D_2 и D_3 называются *главными коэффициентами диффузии*, а соответствующие координатные оси \mathbf{i}_1 , \mathbf{i}_2 и \mathbf{i}_3 — *главными осями тензора коэффициентов диффузии*.

В изотропных и обладающих кубической симметрией системах $D_1 = D_2 = D_3$ и законы Фика принимают исключительно простой вид, особенно если коэффициент диффузии — величина постоянная (не зависящая от координаты). Тогда имеем

$$\mathbf{J} = -D\nabla C, \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C. \quad (1.13)$$

Основная ценность полученных уравнений заключается в том, что, используя их, можно рассчитать распределение диффундирующих объектов во времени и пространстве. Так, если известны начальные и граничные условия, уравнение (1.13) можно решить и определить неизвестную функцию $C(\mathbf{r}, t)$. Также можно установить, какие экспериментальные условия отвечают наиболее простым решениям уравнения (1.13), что позволяет определить коэффициент диффузии из эксперимента.

Далее (в последующих параграфах) мы выведем законы Фика из представлений статистики и кинетики, а также свяжем коэффициенты диффузии с атомными механизмами, ответственными за нее. Сначала, используя метод переходных вероятностей, определяющих перемещения атомов, мы покажем, что коэффициент диффузии пропорционален среднеквадратичному смещению атомов в единицу времени. Затем среднеквадратичное смещение свяжем с концентрацией дефектов и частотой скачков атомов по решетке. Наконец, частоту скачков рассчитаем в рамках статистической механики и выразим через энергию миграции и частоты колебаний в кристалле. Детальное исследование будет ограничено рассмотрением диффузии по междоузлиям и диффузии меченых атомов, однако, этого вполне достаточно для иллюстрации основных принципов статистико-механической теории диффузии.

§ 2. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ АТОМА И ЗАКОНЫ ФИКА

Рассмотрим элемент объема кристалла dr с центром, определяемым радиус-вектором \mathbf{r} . Мы хотим рассчитать число диффундирующих частиц, входящих и выходящих из данного элемента объема в единицу времени. Чтобы сделать это, определим плотность условной вероятности перемещения атома в единицу времени $\Lambda(\mathbf{r}|\mathbf{R})$ следующим образом: величина $\Lambda(\mathbf{r}|\mathbf{R})d\mathbf{R}dt$ есть вероятность того, что частица, находящаяся в начальный момент в окрестности точки \mathbf{r} , за время dt окажется в элементе объема $d\mathbf{R}$ в окрестности точки \mathbf{R} . Таким образом, поскольку величина $C(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ есть число частиц в элементе объема $d\mathbf{r}$, то число частиц, покидающих $d\mathbf{r}$ за время dt , равно

$$\int_{\mathbf{R}} C(\mathbf{r}, t) \Lambda(\mathbf{r}|\mathbf{R}) d\mathbf{R} dt, \quad (2.1)$$

где интегрирование проводится по всем возможным векторам миграции \mathbf{R} .

Рассмотрим теперь элемент объема вокруг точки $(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Число частиц, переместившихся из этого элемента объема за время dt в исходный элемент объема $d\mathbf{r}$, есть

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{R}, t) \Lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}|\mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} dt; \quad (2.2)$$

интегрируя полученное выражение по всем \mathbf{R} , получаем число частиц, поступающих в элемент объема $d\mathbf{r}$ за время dt :

$$\int_{\mathbf{R}} C(\mathbf{r} - \mathbf{R}, t) \Lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}|\mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} dt. \quad (2.3)$$

Разность между выражениями (2.3) и (2.1), деленная на произведение $d\mathbf{r}dt$, равна скорости увеличения концентрации в точке \mathbf{r}

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \int_{\mathbf{R}} [C(\mathbf{r} - \mathbf{R}, t) \Lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}|\mathbf{R}) - C(\mathbf{r}, t) \Lambda(\mathbf{r}|\mathbf{R})] d\mathbf{R}. \quad (2.4)$$

Второй закон Фика можно получить из уравнения (2.4), если первый член в подинтегральном выражении разложить в ряд Тейлора и сохранить в разложении только первые два члена. Поступая таким образом, находим

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{R}, t) \Lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}|\mathbf{R}) = C(\mathbf{r}, t) \Lambda(\mathbf{r}|\mathbf{R}) - \Lambda(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \mathbf{R} \cdot \nabla C + \frac{1}{2} \Lambda(\mathbf{r}|\mathbf{R}) (\mathbf{R} \cdot \nabla)^2 C. \quad (2.5)$$

Здесь подразумевалось, что вероятность перемещения атома за время dt на большое расстояние \mathbf{R} очень мала. Это условие, очевидно, выполняется в кристаллах. Также мы предположили,

что величина $\Lambda(\mathbf{r} | \mathbf{R})$ не зависит от вектора \mathbf{r} . Это верно в рассматриваемых нами случаях. Подставляя разложение (2.5) в уравнение (2.4), получаем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \int_{\mathbf{R}} \Lambda(\mathbf{r} | \mathbf{R}) \mathbf{R} \cdot \nabla C \, d\mathbf{R} + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}} \Lambda(\mathbf{r} | \mathbf{R}) (\mathbf{R} \cdot \nabla)^2 C \, d\mathbf{R}. \quad (2.6)$$

Вспомним, что производные от концентрации, фигурирующие в уравнении (2.6), взяты в точке \mathbf{r} и не зависят от расстояния \mathbf{R} . Также сделаем следующее фундаментальное предположение: вероятность миграции частицы на расстояние \mathbf{R} равна вероятности миграции ее на расстояние $-\mathbf{R}$. Последнее предположение означает, что мы считаем индивидуальные акты миграции абсолютно хаотическими. В этом случае первый интеграл в правой части (2.6) обращается в нуль и мы имеем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}} \Lambda(\mathbf{r} | \mathbf{R}) (\mathbf{R} \cdot \nabla)^2 C \, d\mathbf{R}. \quad (2.7)$$

Необходимо отметить, что существует целый ряд представляющих интерес явлений диффузии, в которых вероятности переходов не являются изотропными, тогда, следовательно, первый интеграл в уравнении (2.6) не исчезает¹⁾. К таким явлениям относится диффузия в полях напряжений, в гравитационном поле, в электрических полях и диффузия при наличии градиента температуры. Таким образом, считая функцию $\Lambda(\mathbf{r} | \mathbf{R})$ изотропной, мы исключаем эти случаи из настоящего рассмотрения.

Если компоненты вектора \mathbf{R} обозначить через X_1, X_2, X_3 , а компоненты вектора \mathbf{r} — через x_1, x_2, x_3 , то

$$(\mathbf{R} \cdot \nabla)^2 C = \sum_{i,j} X_i X_j \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j}; \quad (2.8)$$

и тогда уравнение (2.7) можно записать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle X_i X_j \rangle \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (2.9)$$

где величины

$$\langle X_i X_j \rangle = \int_{\mathbf{R}} X_i X_j \Lambda(\mathbf{r} | \mathbf{R}) \, d\mathbf{R} \quad (2.10)$$

— средние значения произведения расстояний миграции $X_i X_j$, причем среднее берется по всем возможным расстояниям миграции.

¹⁾ Для обращения в нуль первого интеграла в (2.6) достаточно, чтобы точка \mathbf{r} была центром инверсии для функции $\Lambda(\mathbf{r} | \mathbf{R})$. — *Прим. перев.*

Сравнивая уравнения (2.9) и (1.10), убеждаемся в том, что коэффициенты диффузии определяются следующим выражением:

$$D_{it} = \frac{1}{2} \langle X_i X_i \rangle. \quad (2.11)$$

Если в качестве осей координат x_1, x_2, x_3 выбраны главные оси тензора коэффициентов диффузии, то интегралы от смешанных произведений $X_i X_j$ равны нулю, и уравнение (2.9) приобретает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_i \langle X_i^2 \rangle \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2}. \quad (2.12)$$

Это и есть второй закон Фика, причем главные коэффициенты диффузии D_i определяются следующим выражением:

$$D_i = \frac{1}{2} \langle X_i^2 \rangle. \quad (2.13)$$

Формула (2.13) представляет собой фундаментальное соотношение, которое связывает коэффициент диффузии со среднеквадратичным смещением частицы за единицу времени. Именно этот результат дает нам возможность связать макроскопический коэффициент диффузии с атомными механизмами миграции.

В случае, когда все коэффициенты D_i равны между собой (в изотропных системах или в кубических кристаллах), уравнение (2.12) имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2} \nabla^2 C, \quad (2.14)$$

где

$$\langle X^2 \rangle = \langle X_1^2 \rangle = \langle X_2^2 \rangle = \langle X_3^2 \rangle.$$

Коэффициент диффузии чаще выражают через величину $\langle R^2 \rangle$, а не через $\langle X^2 \rangle$. Так как

$$\langle R^2 \rangle = \langle X_1^2 \rangle + \langle X_2^2 \rangle + \langle X_3^2 \rangle, \quad (2.15)$$

то для изотропной системы имеем

$$\langle R^2 \rangle = 3 \langle X^2 \rangle, \quad (2.16)$$

и уравнение (2.14) можно записать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C, \quad (2.17)$$

где

$$D = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle. \quad (2.18)$$

Результат (2.18) показывает, что для оценки коэффициента диффузии на атомном уровне необходимо вычислить среднеквадратичное смещение атомов за единицу времени.

Заметим, что из уравнения (2.17) и уравнения непрерывности можно получить первый закон Фика в виде

$$\mathbf{J} = -D \nabla C. \quad (2.19)$$

§ 3. СКАЧКИ АТОМОВ ПО РЕШЕТКЕ И КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ

В процессе диффузии атомы кристалла совершают дискретные скачки из одного узла решетки в другой. Простейшей системой, в которой может происходить диффузия, является металл, обладающий кубической решеткой и содержащий примеси внедрения с малой концентрацией, как, например, углерод в железе. В такой системе примесный атом проводит большую часть времени вблизи междоузлия, совершая малые колебания около своего равновесного положения. Однако время от времени примесный атом в результате локальной флуктуации температуры поглощает большое количество энергии и перепрыгивает в соседнее междоузлие. Следовательно, примесь блуждает в кристалле по извилистой траектории, слагающейся из большого числа случайных скачков.

Аналогичным образом происходит движение вакансии в кубическом кристалле, причем элементарный скачок вакансии — это скачок соседнего с ней атома в пустой узел. При диффузии меченых атомов, осуществляемой за счет вакансий, меченый атом двигается, перескакивая на место соседней вакансии. Во всех этих случаях длина вектора смещения диффундирующего объекта за некоторый период времени равна сумме векторов элементарных скачков одинаковой длины. Таким образом, если \mathbf{R} — полное смещение диффундирующего объекта за единицу времени, то

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{\Gamma} \mathbf{r}_i, \quad (3.1)$$

где \mathbf{r}_i есть вектор элементарного скачка i , а Γ — число атомных скачков в единицу времени.

Возводя обе части равенства (3.1) в квадрат, получаем

$$R^2 = \sum_{i,j}^{\Gamma} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j. \quad (3.2)$$

Перепишем последнее равенство, выделяя в сумме члены с $i=j$ и $i \neq j$:

$$R^2 = \sum_{i=1}^{\Gamma} r_i^2 + \sum_{i \neq j}^{\Gamma} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j. \quad (3.3)$$

Вторую сумму (3.3) можно выразить следующим образом:

$$\sum_{i \neq j}^{\Gamma} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = 2 \sum_{i=1}^{\Gamma-1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{\Gamma-2} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} + \dots, \quad (3.4)$$

так что равенство (3.3) приобретет вид

$$R^2 = \sum_{i=1}^{\Gamma} r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{\Gamma} \sum_{i=1}^{\Gamma-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j}. \quad (3.5)$$

В кубическом кристалле все векторы \mathbf{r}_i равны по модулю и

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = r^2 \cos \theta_{i, i+j}, \quad (3.6)$$

где $\theta_{i, i+j}$ — угол между направлениями скачков i и $i+j$; таким образом (3.5) можно записать в следующем виде:

$$R^2 = \Gamma r^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{\Gamma-1} \sum_{i=1}^{\Gamma-j} \cos \theta_{i, i+j}. \quad (3.7)$$

В этом уравнении R — величина смещения мигрирующего объекта в единицу времени. Чтобы получить среднеквадратичное смещение, необходимо только усреднить уравнение (3.7) по набору из большого числа атомов, каждый из которых совершает Γ скачков в единицу времени. Результат усреднения имеет вид

$$\langle R^2 \rangle = \Gamma r^2 f, \quad (3.8)$$

где

$$f = 1 + \frac{2}{\Gamma} \sum_{j=1}^{\Gamma-1} \sum_{i=1}^{\Gamma-j} \langle \cos \theta_{i, i+j} \rangle. \quad (3.9)$$

Величина f называется *фактором корреляции*. Его значение определяется типом кристаллической структуры и механизмом диффузии. В общем случае расчет фактора f представляет собой трудную задачу, но для простых механизмов диффузии f есть постоянная, близкая по величине к единице.

Используем теперь формулу, известную в сферической тригонометрии

$$\begin{aligned} \cos \theta_{i, i+2} = & \cos \theta_{i, i+1} \cos \theta_{i+1, i+2} + \\ & + \sin \theta_{i, i+1} \sin \theta_{i+1, i+2} \cos \alpha. \end{aligned} \quad (3.10)$$

В этой формуле α есть угол между плоскостью, в которой лежат векторы \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_{i+1} , и плоскостью, в которой лежат векторы \mathbf{r}_{i+1} и \mathbf{r}_{i+2} . Каждому такому углу α в кубическом кристалле отвечает угол $(180^\circ - \alpha)$. Также каждому углу $\theta_{i+1, i+2}$ между направлениями двух следующих друг за другом скачков соответствует угол, равный $(180^\circ - \theta_{i+1, i+2})$. Следовательно, при

взятии среднего по всем возможным скачкам последний член (3.10) дает нулевой вклад, и мы получаем

$$\langle \cos \theta_{i, i+2} \rangle = \langle \cos \theta_{i, i+1} \cos \theta_{i+1, i+2} \rangle. \quad (3.11)$$

Каждый из углов в правой части (3.11) связывает следующие друг за другом скачки, которые независимы, поэтому

$$\langle \cos \theta_{i, i+2} \rangle = \langle \cos \theta_{i, i+1} \rangle \langle \cos \theta_{i+1, i+2} \rangle = \langle \cos \theta \rangle^2, \quad (3.12)$$

где θ — угол между направлениями двух следующих друг за другом скачков. Аналогичным образом можно показать, что

$$\langle \cos \theta_{i, i+j} \rangle = \langle \cos \theta \rangle^j. \quad (3.13)$$

Подставляя выражение (3.13) в (3.9), находим

$$f = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\Gamma-1} \left(1 - \frac{j}{\Gamma}\right) \langle \cos \theta \rangle^j. \quad (3.14)$$

Число скачков Γ обычно очень велико, так что сумму в (3.14) можно считать взятой от единицы до бесконечности. Вклад слагаемых с множителем j/Γ мал при больших Γ , и выражение (3.14) можно записать в виде

$$f = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \langle \cos \theta \rangle^j. \quad (3.15)$$

Из формулы для суммы членов геометрической прогрессии имеем

$$\sum_{j=1}^{\infty} \langle \cos \theta \rangle^j = \frac{1}{1 - \langle \cos \theta \rangle} - 1, \quad (3.16)$$

так что (3.15) приобретает вид

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle}. \quad (3.17)$$

В случае диффузии примеси внедрения в кубическом кристалле ясно, что $\langle \cos \theta \rangle = 0$, так как каждому скачку атома в данном направлении соответствует возможный скачок в противоположном направлении. Следовательно, в этом случае $f = 1$ и можно сказать, что диффузия реализуется некоррелированным случайным блужданием атомов примеси. Физически это означает, что последовательные скачки атомов примеси внедрения совершенно независимы. Эта независимость является следствием того обстоятельства, что частота скачков атомов много меньше, чем частота нормальных колебаний в кристалле. Таким образом, примесный атом находится в междоузлии достаточно долгое время, чтобы «забыть» о предыдущем скачке. Ясно, что если диффундирующим объектом является вакансия,

ее последовательные перемещения по кристаллу также некоррелированы, и $f = 1$ и в этом случае.

Однако другая ситуация возникает при диффузии меченого атома замещения, осуществляемой при помощи вакансионного механизма. После того как меченый атом перескакивает в вакантный узел, вакансия все еще остается его ближайшим соседом. Следовательно, промежуток времени, в течение которого вакансия удалится от меченого атома замещения, сравним с тем временем, которое понадобится этому атому, чтобы вернуться в вакантный узел. Следовательно, вероятность того, что атом вернется в свое прежнее положение, больше, чем вероятность того, что он перепрыгнет в какой-либо другой узел. Это означает, что вероятности совершения скачков в разных направлениях не равны друг другу; следующие друг за другом скачки оказываются коррелированными, так как направление скачка зависит от направления предыдущего скачка. Таким образом, $\langle \cos \theta \rangle$ не равен нулю. Детальный расчет показывает, что в случае диффузии меченого атома, совершающейся при помощи вакансионного механизма, $f = 0,72$ для о. ц. к. структуры и $f = 0,78$ для г. ц. к. структуры. Мы будем рассматривать только такие простые случаи, когда величина f близка к единице.

Подставляя формулу (3.8) в формулу (2.18), для коэффициента диффузии получаем

$$D = \frac{f}{6} r^2 \Gamma. \quad (3.18)$$

В случае диффузии по междоузлиям $f = 1$, $\Gamma = \Gamma_I$ — частота скачков по междоузлиям, а $r = r_I$ — расстояние между соседними междоузлиями. Следовательно, коэффициент диффузии внедренных атомов равен

$$D_I = \frac{r_I^2 \Gamma_I}{6} \text{ (диффузия по междоузлиям)}. \quad (3.19)$$

Аналогичная формула получается при рассмотрении диффузии по вакансиям:

$$D_v = \frac{r_L^2 \Gamma_v}{6} \text{ (диффузия по вакансиям)}. \quad (3.20)$$

В последней формуле r_L есть расстояние между двумя ближайшими узлами решетки, а Γ_v — частота скачков вакансии. Отметим, что в действительности Γ_v есть частота скачков атома в соседний вакантный узел.

В случае самодиффузии, происходящей посредством вакансионного механизма, т. е. путем скачков атомов в пустой узел, частота

$$\Gamma = \Gamma_v C_v,$$

где C_v — атомная доля вакантных узлов в решетке. Это равенство справедливо, поскольку под частотой Γ понимается действительное число скачков атома за 1 с, а атом не может, конечно, двигаться по решетке, коль скоро рядом с ним нет вакансии, следовательно, частота Γ_v скачков атома в вакантный узел должна быть умножена на концентрацию вакансий C_v , равную вероятности того, что произвольный узел не занят. Таким образом в случае самодиффузии

$$D_s = \frac{1}{6} r_L^2 \Gamma_v C_v. \quad (3.21)$$

Экспериментально обнаружено, что коэффициенты диффузии в кристаллах зависят от температуры и давления (тип зависимости Аррениуса):

$$D = D_0 e^{-(Q^* + PV^*)/kT}, \quad (3.22)$$

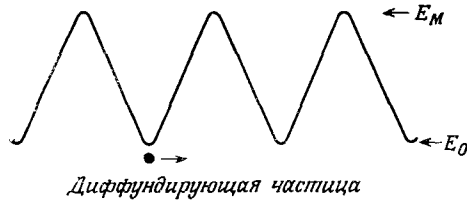
где D_0 , V^* и Q^* — постоянные. Основной задачей статистической механики применительно к проблеме диффузии является вывод вышенаписанной экспериментальной зависимости, а также интерпретация предэкспоненциального множителя D_0 , энергии активации Q^* и активационного объема V^* . Все, что остается нам сделать, чтобы достичь поставленной цели, это — оценить теоретически частоту атомных скачков.

§ 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ АТОМНЫХ СКАЧКОВ В ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ

В процессе скачка атом переходит из одного равновесного положения в другое. Ясно, что при совершении этого скачка атом испытывает сильное отталкивание со стороны своих соседей, так что он должен преодолеть некоторый потенциальный барьер. Мигрирующий атом только время от времени приобретает достаточную энергию, чтобы «взобраться» на этот барьер. Энергия приобретается за счет локальной термической флуктуации, возникающей при одновременном столкновении атома с несколькими фонами, обладающими достаточной энергией и импульсом в нужном направлении, чтобы перебросить атом через барьер.

Для разработки метода, позволяющего исследовать эту ситуацию, рассмотрим одномерный аналог процесса скачка, как показано на фиг. 8.1. Здесь изображена одна частица массы m , движущаяся в одном направлении в одномерном периодическом потенциале. Частица моделирует диффундирующий атом, а периодический потенциал есть аналог потенциала взаимодействия этого атома с остальными атомами кристалла. Равновесные положения атома соответствуют точкам минимума периодического

потенциала, а разность между максимальной E_M и минимальной E_0 энергиями есть барьер активации. Значение $E_M - E_0$ взято достаточно большим, так что большую часть времени частица совершает малые колебания вблизи дна ямы в соответствии с законом Гука. Когда частица за счет теплового взаимодействия со своим окружением приобретает энергию, равную или большую $E_M - E_0$ она покидает потенциальную яму и движется над барьером, занимая в конечном итоге новое равновесное положение, соседнее с первоначальным. Мы хотим знать, как часто частица будет это делать. Ответ на такой вопрос будем искать, используя классическую статистическую механику.



Фиг. 8.1. Диффузия частицы в одномерном периодическом потенциале.

Предположим, что каждый потенциальный барьер имеет достаточно плоскую вершину, так что можно определить малое, но конечное расстояние l , на протяжении которого потенциал барьера вблизи его максимума очень мало изменится по величине. Пусть при прохождении этого отрезка длиной l , частица обладает средней скоростью \bar{v} , значение которой, согласно классической статистической механике, вычисляется по формуле

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-mv^2/2kT} dv}{\int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} dv}. \quad (4.1)$$

Выполняя интегрирование, имеем

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \quad (4.2)$$

В течение некоторого большого интервала времени τ частица проводит большую часть времени вблизи дна потенциальной ямы, и короткое время она находится в одной из областей длины l вблизи вершин барьеров. Пусть τ_B — время, которое частица проводит вблизи минимума потенциальной энергии,

а $\tau(l)$ — суммарное время ее пребывания вблизи вершин потенциальных барьеров. Также пусть $\bar{\tau}$ — среднее время, за которое частица проходит расстояние l . Тогда отношение $\tau(l)/\bar{\tau}$ есть как раз полное число перескоков частицы из ямы в яму за интервал времени τ . Следовательно, частота скачков равна

$$\Gamma = \frac{\tau(l)}{\bar{\tau}}. \quad (4.3)$$

Но средняя скорость \bar{v} определяется формулой

$$\bar{v} = \frac{l}{\bar{\tau}}, \quad (4.4)$$

так что выражение (4.3) приобретает вид

$$\Gamma = \frac{\bar{v}}{l} \frac{\tau(l)}{\tau}. \quad (4.5)$$

Более того, полное время τ почти равно времени τ_B , поскольку атом совершает скачки довольно редко. Тогда, используя этот факт и формулу (4.2), преобразуем выражение (4.5) и получаем

$$\Gamma = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{l} \frac{\tau(l)}{\tau_B}. \quad (4.6)$$

Величину отношения $\tau(l)/\tau_B$ можно оценить, используя основную аксиому статистической механики об эквивалентности усреднения по времени и усреднения по ансамблю; согласно этой аксиоме, время, которое система проводит в некоторой группе состояний, пропорционально статистической сумме этих состояний. Следовательно,

$$\frac{\tau(l)}{\tau_B} = \frac{\sum e^{-E(l)/kT}}{\sum e^{-E_B/kT}}, \quad (4.7)$$

где в числителе стоит статистическая сумма тех состояний, в которых частица находится в области размером l вблизи вершины барьера, а знаменатель есть статистическая сумма состояний, в которых частица находится вблизи дна потенциальной ямы. В классическом пределе статистические суммы выражаются интегралами по координатам и импульсам (см. гл. 1, § 17). Интегралы по импульсам совпадают для обеих статистических сумм, так что выражение (4.7) в классическом пределе

имеет вид

$$\frac{\tau(l)}{\tau_B} = \frac{\int_{x_M-l/2}^{x_M+l/2} e^{-\varphi(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varphi(x)/kT} dx}, \quad (4.8)$$

где x_M — координата максимума потенциальной энергии.

Величина $\varphi(x)$ есть энергия частицы, зависящая от расстояния, измеренного от положения минимума энергии. В области l эта энергия почти не зависит от координаты, т. е.

$$\varphi(x) = E_M \quad (\text{в области } l). \quad (4.9)$$

Таким образом интеграл в числителе (4.8) примерно равен

$$l e^{-E_M/kT}. \quad (4.10)$$

В области вблизи дна потенциальной ямы при отклонении частицы от равновесного положения возникают квазиупругие силы, так что

$$\varphi(x) = E_0 + \frac{B}{2} x^2, \quad (4.11)$$

где B — силовая постоянная в законе Гука.

Интеграл в знаменателе выражения (4.8) должен быть взят по интервалу, включающему дно потенциальной ямы и оканчивающемуся где-то в области повышения потенциала. Однако экспоненциальный множитель быстро стремится к нулю, когда потенциал $\varphi(x)$ становится большим, так что распространение интегрирования на область от $-\infty$ до ∞ внесет только пренебрежимо малую ошибку. Подставляя выражение (4.11) в интеграл в знаменателе отношения (4.8), получаем

$$e^{-E_0/kT} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bx^2/2kT} dx = e^{-E_0/kT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{B}}. \quad (4.12)$$

Наконец, подставляя выражения (4.10) и (4.12) в (4.8), находим

$$\frac{\tau(l)}{\tau_B} = e^{-(E_M-E_0)/kT} l \sqrt{\frac{B}{2\pi kT}}. \quad (4.13)$$

Объединяя последнее выражение и выражение (4.6), получаем формулу, определяющую частоту скачков атома:

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{B}{m}} e^{-(E_M-E_0)/kT}. \quad (4.14)$$

Но предэкспоненциальный множитель представляет собой как раз частоту колебаний ν частицы, находящейся вблизи дна потенциальной ямы, так что (4.14) можно записать в более привычном виде

$$\Gamma = \nu e^{-E^m/kT}, \quad (4.15)$$

где

$$E^m \equiv E_M - E_0. \quad (4.16)$$

Величина E^m называется *энергией активации миграции*.

Физическая интерпретация выражения (4.15) довольно ясна. Частица колеблется вблизи дна ямы с частотой ν . Чтобы покинуть потенциальную яму, ей необходимо получить энергию, равную или большую величины E_m , соответствующей высоте барьера. Вероятность того, что это случится, равна экспоненциальному множителю Больцмана. Частота совершения скачков равна произведению этой вероятности на частоту колебаний.

Рассмотренный одномерный случай иллюстрирует применение статистической механики к вычислению частоты скачков атомов по решетке. Конечно в реальных кристаллах миграция атома есть сложный процесс, включающий движение многих атомов. Мигрирующий атом получает свою энергию за счет движения других атомов; к тому же, когда мигрирующий атом приближается к энергетическому барьеру, он взаимодействует с другими атомами, которые в результате этого взаимодействия тоже начинают двигаться. В § 5 мы рассмотрим процесс миграции атома и вычислим частоту его скачков по решетке в рамках теории многих тел.

§ 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ АТОМНЫХ СКАЧКОВ В РАМКАХ ТЕОРИИ МНОГИХ ТЕЛ

К вычислению частоты скачков атомов по решетке в рамках теории многих тел можно прийти, обобщив метод, изложенный в § 4. Мы будем рассматривать систему, представляющую собой моноатомный кристалл с одной вакансией (в других отношениях кристалл идеальный). Пусть температура системы достаточно высокая и можно, в случае необходимости, использовать квазиклассическое описание, данное в § 17 гл. 1.

В соответствии с квазиклассическим описанием система представляется точкой в конфигурационном фазовом пространстве, причем каждому состоянию системы в заданный момент времени отвечает определенная точка с координатами q_1, q_2, q_3, \dots . Большую часть времени атомы колеблются около своих положений равновесия, поэтому потенциальную энергию

кристалла можно в гармоническом приближении записать в следующем виде:

$$\varphi(q) = \varphi_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m \omega_i^2 q_i^2. \quad (5.1)$$

Здесь ω_i — угловая частота i -й нормальной моды колебаний, q_i — координата нормальной моды, m — масса атома, φ_0 — энергия системы в том случае, когда все атомы находятся в своих положениях равновесия.

Время от времени соседний с вакансией атом получает порцию энергии, достаточную для перескока в вакантный узел. В процессе скачка атом должен пересечь энергетический барьер, разделяющий начальное и конечное положения равновесия. Вершина этого барьера определяет критическое положение атома, лежащее между начальным и конечным его положениями; если атом попадает в критическую точку, имея отличную от нуля скорость, он будет двигаться дальше по направлению к вакантному узлу, оставляя свой прежний узел пустым, и скачок будет совершен. Состояние, определяемое координатами всех атомов при попадании мигрирующего атома в критическую точку, будет называться активированным состоянием для миграции атомов. Фактически имеется не одно активированное состояние, а целый ансамбль таких состояний, поскольку требованию, чтобы мигрирующий атом находился в надлежащем положении и обладал достаточной для достижения вакантного узла скоростью, отвечает большое количество критических конфигураций. Этот ансамбль активированных состояний является частью полного ансамбля системы.

Можно ожидать, что активированные состояния находятся близко друг к другу в том же смысле, как и нормальные состояния. Активированное состояние будет обладать наименьшей энергией, когда мигрирующий атом находится посредине между начальным и конечным положениями, а все другие атомы покоятся в своих положениях равновесия. Конечно, эти положения равновесия отличаются от положений равновесия в нормальном состоянии, поскольку мигрирующий атом, находясь на вершине потенциального барьера, сильно взаимодействует с окружающими атомами и отталкивает их к новым положениям равновесия.

Процесс миграции можно описать в конфигурационном фазовом пространстве следующим образом: точка фазового пространства, представляющая состояние системы, большую часть времени колеблется около положения, в котором потенциальная энергия определяется выражением (5.1), т. е. точка движется по ансамблю нормальных состояний. Однако время от времени

точка фазового пространства покидает $3N$ -мерную потенциальную яму, перепрыгивая в аналогичную соседнюю яму. При этом процессе она пересекает область конфигурационного фазового пространства, представляющую подансамбль из активированных состояний. Если координаты мигрирующего атома мы обозначим через q_1, q_2, q_3 и выберем систему координат, в которой координата q_1 направлена вдоль линии, соединяющей начальное и конечное состояния, то очевидно область конфигураций, соответствующая активированным состояниям будет иметь очень малую протяженность вдоль оси q_1 . Обозначим этот отрезок вдоль q_1 через δ ; пусть средняя скорость по оси q_1 мигрирующего атома, находящегося в области активированных состояний, равна \bar{v}_1 . Тогда среднее время, которое точка фазового пространства проводит в области активированных состояний, перемещаясь из одной потенциальной ямы в соседнюю, равно

$$\bar{\tau} = \frac{\delta}{\bar{v}_1}. \quad (5.2)$$

Обозначим через $\tau(\delta)$ суммарное время, которое точка фазового пространства проводит в области активированных состояний за интервал времени τ . Тогда отношение $\tau(\delta)/\bar{\tau}$ равно числу прохождений атомов через область активированных состояний; разделив это отношение на величину полного времени τ , получим частоту скачков вакансии по решетке:

$$\Gamma_v = \frac{\tau(\delta)}{\bar{\tau} \tau}, \quad (5.3)$$

или, используя выражение (5.2), найдем

$$\Gamma_v = \frac{\bar{v}_1}{\delta} \frac{\tau(\delta)}{\tau}. \quad (5.4)$$

Если заменить скорость \bar{v}_1 на отношение \bar{p}_1/m , где \bar{p}_1 — средний импульс движущегося атома вдоль направления миграции в области активированных состояний, то выражение (5.4) приобретает вид

$$\Gamma_v = \frac{\bar{p}_1}{m\delta} \frac{\tau(\delta)}{\tau}. \quad (5.5)$$

Среднее значение импульса вычисляется непосредственно по формуле (17.23) из гл. 1:

$$\bar{p}_1 = \frac{\int_0^{\infty} p_1 e^{-p_1^2/2mkT} dp_1 \int \exp\left(-\sum_{i=2}^{3N} \frac{p_i^2}{2mkT}\right) dp_2 \dots dp_{3N}}{(2\pi mkT)^{3N/2}}$$

или после выполнения интегрирований имеем

$$\bar{p}_1 = m \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}; \quad (5.6)$$

интегрирование по p_1 проводилось от нуля до бесконечности, так как мы усредняли по значениям импульса, обладая которым, атом может пересечь барьер в нужном направлении. Формулу (5.4) можно теперь записать в виде

$$\Gamma_v = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{\tau(\delta)}{\tau}. \quad (5.7)$$

В точности так же как мы делали при рассмотрении одномерного случая, мы используем эквивалентность усреднения по времени и по ансамблю и заменим отношение времен в формуле (5.7) отношением соответствующих статистических сумм. Теперь, однако, будем работать с изобарическим каноническим ансамблем, чтобы конечные результаты можно было выразить через потенциал Гиббса, и тем самым облегчим исследование влияния давления на диффузию. Таким образом,

$$\frac{\tau(\delta)}{\tau} = \frac{Z_P^+}{Z_P}, \quad (5.8)$$

где Z_P^+ — статистическая сумма для изобарического канонического ансамбля в области активированных состояний, а Z_P — статистическая сумма для изобарического канонического ансамбля в области нормальных состояний кристалла. Эти статистические суммы определяются следующими выражениями:

$$Z_P = e^{-G/kT} = \sum_{E, V} e^{-(E+PV)/kT}, \quad (5.9)$$

$$Z_P^+ = e^{-G^+/kT} = \sum_{E, V}^+ e^{-(E+PV)/kT}. \quad (5.10)$$

Суммирование в (5.9) идет по всем объемам и энергиям нормальных состояний в кристалле, а суммирование в (5.10) — только по активированным состояниям. Величина G есть потенциал Гиббса нормальных состояний кристалла, G^+ — потенциал Гиббса активированных состояний в соответствии с (5.10). В выражениях для свободной энергии удобно явно выделить член с давлением

$$G = A + PV, \quad (5.11)$$

$$G^+ = A^+ + PV^+, \quad (5.12)$$

где A , V и A^+ , V^+ — свободные энергии и объемы для нормального и активированного состояний кристалла соответственно.

Используя выражения (5.7) — (5.12), для частоты скачков вакансии получаем следующую формулу:

$$\Gamma_v = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-pV_v^m/kT} \frac{e^{-A^+/kT}}{e^{-A/kT}}, \quad (5.13)$$

где

$$V_v^m \equiv V^+ - V \quad (5.14)$$

есть объем миграции вакансии.

Формулу (5.13) можно переписать в более простом и полезном виде, если, используя теорию канонического ансамбля, оценить экспоненты со свободными энергиями в показателе. В этой теории утверждается, что

$$e^{-A/kT} = \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (5.15)$$

$$e^{-A^+/kT} = \sum_i^+ e^{-E_i^+/kT}. \quad (5.16)$$

Сумма в (5.15) берется по всем нормальным состояниям кристалла, в то время как сумма в (5.16) — по всем активированным состояниям. В квазиклассическом приближении выражение (5.15) приобретает вид

$$e^{-A/kT} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} \int e^{-\Phi(q)/kT} dq, \quad (5.17)$$

где интегрирование ведется по всем координатам. Если кристалл рассматривать в гармоническом приближении, то в интеграл в формуле (5.17) можно подставить квадратичный потенциал (5.1). Тогда получим

$$\int e^{-\Phi(q)/kT} dq = e^{-\Phi_0/kT} \int \dots \int e^{-m\omega_1^2 q_1^2/2kT} e^{-m\omega_2^2 q_2^2/2kT} \dots dq_1 dq_2 \dots \quad (5.18)$$

Кратный интеграл в правой части (5.18) распадается на произведение $3N$ простых интегралов, каждый из которых имеет вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega^2 q^2/2kT} dq = \left(\frac{2\pi kT}{m\omega^2} \right)^{1/2}. \quad (5.19)$$

Таким образом,

$$\int e^{-\Phi(q)/kT} dq = \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{2\pi kT}{m\omega_i^2} \right)^{1/2} e^{-\Phi_0/kT}; \quad (5.20)$$

подставляя выражение (5.20) в формулу (5.17), получаем

$$e^{-A/kT} = \left(\frac{2\pi kT}{h} \right)^{3N} \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{\omega_i} e^{-\Phi_0/kT}. \quad (5.21)$$

Аналогичным образом можно исследовать выражение (5.16). В результате в квазиклассическом приближении имеем

$$e^{-A^+/kT} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} \int^+ e^{-\Phi^+(q)/kT} dq, \quad (5.22)$$

где теперь интегрирование проводится по всем координатам q активированных состояний, а $\Phi^+(q)$ — потенциальная энергия системы в этой области. В явном виде интеграл в (5.22) можно записать как

$$\begin{aligned} \int^+ e^{-\Phi^+(q)/kT} dq &= \int_{x_1-\delta/2}^{x_1+\delta/2} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Phi(q_1, q_2, \dots, q_{3N})/kT} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Интеграл по q_1 берется только в пределах отрезка длиной δ , который был определен как ширина области активации в направлении миграции, а x_1 есть значение координаты q_1 для активированной конфигурации с минимальной энергией. Так как длина отрезка δ мала, можно, переходя к пределу при $\delta \rightarrow 0$, считать, что потенциал $\Phi^+(q)$ не зависит от q_1 на отрезке длиной δ . При этом интегрирование по q_1 легко выполняется и выражение (5.23) приобретает вид

$$\begin{aligned} \int^+ e^{-\Phi^+(q)/kT} dq &= \delta \int_{-\infty}^{\infty} \dots \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Phi^+(x_1, q_2, \dots, q_{3N})/kT} dq_2 dq_3 \dots dq_{3N}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

При записи потенциальной энергии как функции координат для области активированных состояний мы снова используем гармоническое приближение:

$$\Phi^+(x_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \Phi_0^+ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-1} m \omega_i^+ q_i^2, \quad (5.25)$$

где φ_0^+ — потенциальная энергия состояния, когда мигрирующий атом находится в критической точке между начальным и конечным положениями, а все другие атомы находятся в равновесных положениях, отвечающих области активированных состояний.

В выражении (5.25) ω_i^+ — частота i -й нормальной моды активированного состояния. Подставляя выражение (5.25) в (5.24) и выполняя интегрирование, получаем

$$\int_0^+ e^{-\varphi_0^+ + (q)/kT} dq = \delta e^{-\varphi_0^+ / kT} \prod_{i=1}^{3N-1} \left(\frac{2\pi kT}{m\omega_i^+} \right)^{1/2}, \quad (5.26)$$

так что выражение (5.22) приобретает вид

$$e^{-A^+ / kT} = \delta e^{-\varphi_0^+ / kT} \left(\frac{2\pi kT}{h} \right)^{3N} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^{3N-1} \frac{1}{\omega_i^+}. \quad (5.27)$$

Теперь объединим выражения (5.27), (5.21) и (5.13). В результате получим

$$\Gamma_v = e^{-(E_v^m + pV_v^m) / kT} \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^+}, \quad (5.28)$$

где

$$E_v^m \equiv \varphi_0^+ - \varphi_0 \quad (5.29)$$

есть энергия миграции вакансии, а угловые частоты ω_i были заменены обычными частотами $\nu = \omega/2\pi$.

Выражение (5.28) можно записать в другом виде, если исходить из следующих тождеств:

$$\prod_{i=1}^{3N} \nu_i = \left(\frac{kT}{h} \right)^{3N} \exp \left(\frac{1}{k} \sum_{i=1}^{3N} k \ln \frac{h\nu_i}{kT} \right), \quad (5.30)$$

$$\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^+ = \left(\frac{kT}{h} \right)^{3N-1} \exp \left(\frac{1}{k} \sum_{i=1}^{3N-1} k \ln \frac{h\nu_i^+}{kT} \right). \quad (5.31)$$

Причина, по которой мы хотим перейти к такой форме записи, кроется в том, что, как легко показать (см., например, § 5

гл. 6), высокотемпературное приближение для энтропии системы гармонических осцилляторов имеет вид

$$S = -k \sum_i \ln \frac{h\nu_i}{kT}. \quad (5.32)$$

Таким образом, используя тождества (5.30) и (5.31), получаем

$$\prod_{i=1}^{3N} \nu_i = \left(\frac{kT}{h}\right)^{3N} e^{-S/k}, \quad (5.33)$$

$$\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^{\dagger} = \left(\frac{kT}{h}\right)^{3N-1} e^{-S^{\dagger}/k}, \quad (5.34)$$

где S и S^{\dagger} — энтропии колебательных степеней свободы кристалла в нормальном и активированном состояниях соответственно. Следовательно, выражение (5.28) приобретает вид

$$\Gamma_v = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{-(E_v^m + PV_v^m - TS_v^m)/kT}, \quad (5.35)$$

где

$$S_v^m \equiv S^{\dagger} - S \quad (5.36)$$

есть *энтропия миграции вакансии*. Термодинамический потенциал миграции вакансии определяется выражением:

$$G_v^m \equiv E_v^m + PV_v^m - TS_v^m, \quad (5.37)$$

так что альтернативная форма записи формулы, определяющей частоту скачков вакансии, имеет вид

$$\Gamma_v = \frac{kT}{h} e^{-G_v^m/kT}. \quad (5.38)$$

Итак, мы вывели в качестве примера формулу для частоты скачков вакансии. Однако очевидно, что аналогичные формулы можно получить таким же путем и в случае других механизмов диффузии. В частности, частота скачков междоузельного атома равна

$$\Gamma_I = \frac{kT}{h} e^{-G_I^m/kT}, \quad (5.39)$$

причем G_I^m — термодинамический потенциал миграции междоузельного атома, определенный в полной аналогии с потенциалом G_v^m .

Важно отметить, что термодинамические потенциалы, фигурирующие в выражениях (5.38) и (5.39), не представляют собой разность двух потенциалов. Величина G есть термодинами-

ческий потенциал кристалла в обычном смысле. Однако потенциал G^+ определяется через усеченную статистическую сумму.

К тому же потенциал G^+ относится к системе, имеющей на одну степень свободы меньше, чем кристалл в нормальном состоянии. Эта отсутствующая степень свободы определяет появление множителя kT/h в формуле для частоты скачков.

Часто наибольший интерес представляет температурная зависимость частоты скачков. В этих случаях для частоты скачков удобней сохранить форму записи (5.28), а не (5.38), поскольку величина G_v^m есть линейная функция температуры. Вид формулы (5.28) можно упростить, если определить эффективную частоту $\tilde{\nu}_v$ следующим образом:

$$\tilde{\nu}_v = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{3N-1 + \prod_{i=1}^{3N} \nu_i^+}, \quad (5.40)$$

при этом выражение (5.28) приобретет вид

$$\Gamma_v = \tilde{\nu}_v e^{-(E_v^m + PV_v^m)/kT}. \quad (5.41)$$

Аналогично в случае диффузии по междоузлиям мы можем записать

$$\Gamma_I = \tilde{\nu}_I e^{-(E_I^m + PV_I^m)/kT}, \quad (5.42)$$

где E_i^m и V_I^m — энергия в объем миграции внедренного атома, а $\tilde{\nu}_I$ — эффективная частота при такой миграции, определенная формулой, аналогичной (5.40).

Необходимо подчеркнуть, что наше рассмотрение частоты скачков проведено в рамках равновесной статистической механики. Активированное состояние представляло собой одно из состояний ансамбля, отвечающее полному равновесию кристалла; при вычислении частоты скачков мы просто рассчитали частоту, с которой система переходит из одного набора состояний в другой, причем оба набора принадлежат одному ансамблю. При применении этой теории к исследованию диффузии за счет градиента концентрации предполагалось, что отклонение от равновесия, вызванное отличными от нуля градиентами, не слишком велико, чтобы серьезно повлиять на уравнения, выведенные для равновесного случая. Следовательно, представленная здесь теория не касается фундаментальных вопросов, связанных с необратимыми процессами; если эта необратимость приобретает первостепенное значение, как, например, в случае диффузии при наличии градиента температуры, то можно

ожидать, что настоящая теория окажется неприменимой. Однако во многих случаях, особенно когда диффундирующее вещество присутствует в малых количествах и когда система находится вблизи равновесного состояния, теория вполне удовлетворительна.

Энергии миграции в металлах часто по порядку величины равны 1 эВ, а эффективные частоты обычно по порядку величины равны 10^{13} с^{-1} . Это означает, что при температуре 1000 К междоузельные атомы или вакансии совершают около 10^8 скачков за 1 с. Это число быстро убывает с уменьшением температуры.

§ 6. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ

Полученных выше результатов достаточно, чтобы выразить коэффициенты диффузии в виде явной функции температуры и давления (5.41) и (5.42) в формулы (3.19) — (3.21), получаем

Таблица 8.1

Параметр самодиффузии в металлах
Данные взяты из работы [40].

Металл	D_0 , см ² /с	Q, кал/моль
Алюминий	0,035	28 750
Хром	0,20	73 700
Кобальт	0,83	67 700
Медь	0,62	49 560
Германий	7,8	68 500
Золото	0,091	41 700
α -железо	2,0	57 300
Свинец	1,37	26 060
Литий	0,39	13 490
Молибден	0,1	92 200
Никель	1,9	68 000
Ниобий	1,1	96 000
Палладий	0,21	63 600
Платина	0,33	68 200
Калий	0,31	9 750
Кремний	1,800	110 000
Серебро	0,44	44 270
Натрий	0,145	10 090
Тантал	0,124	98 700
β -таллий	0,7	20 000
α -торий	1,2	76 600
Вольфрам	42,8	153 000

$$D_I = \frac{1}{6} \tilde{v}_I r_I^2 e^{-(E_I^m + PV_I^m)/kT}, \quad (6.1)$$

$$D_v = \frac{1}{6} \tilde{v}_v r_L^2 e^{-(E_v^m + PV_v^m)/kT}, \quad (6.2)$$

$$D_S = \frac{1}{6} \tilde{v}_v f r_L^2 e^{-(E_v^m + PV_v^m)/kT} C_v. \quad (6.3)$$

В соответствии с результатами гл. 5 и 6 атомная концентрация вакансий определяется формулой

$$C_v = e^{-(E_v^f + PV_v^f)/kT}. \quad (6.4)$$

Таким образом, выражения (6.1) — (6.3) для коэффициентов диффузии можно записать в следующем виде:

$$D = D_0 e^{-(Q^* + PV^*)/kT}, \quad (6.5)$$

где предэкспоненциальный множитель, теплота активации и активационный объем даются следующими выражениями:

Диффузия по междоузлиям:

$$\begin{aligned} D_{\text{и}} &= \frac{1}{6} \tilde{v}_I r_I^2, \\ Q^* &= E_I^m, \\ V^* &= V_I^m. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Диффузия вакансий:

$$\begin{aligned} D_{\text{в}} &= \frac{1}{6} \tilde{v}_v r_L^2, \\ Q^* &= E_v^m, \\ V^* &= V_v^m. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Самодиффузия:

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{1}{6} \tilde{v}_v f r_L^2, \\ Q^* &= E_v^m + E_v^f, \\ V^* &= V_v^m + V_v^f. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Оказалось, что эти выражения для коэффициентов диффузии с успехом можно использовать для сравнения с экспериментальными данными для целого ряда систем. Из экспериментально полученной зависимости коэффициента диффузии от температуры при фиксированном давлении можно найти энергию активации Q^* (по наклону кривой зависимости $\ln D$ от $1/T$). Активационный объем определяется из зависимости $\ln D$ от P при фиксированной температуре. Провести точные эксперименты по диффузии необычайно трудно, однако ряд материалов был тщательно изучен. В табл. 8.1 даны некоторые экспериментально определенные значения параметров диффузии.

ДЕФЕКТЫ И ДИФфуЗИЯ В УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВАХ

§ 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВАХ

Поскольку степень порядка в упорядочивающихся сплавах меняется с температурой, должен существовать некий механизм, который приводит к упорядочению или разупорядочению. Степень порядка определяется тем, как размещены атомы по разным типам узлов; следовательно, изменение порядка должно происходить в результате диффузионного движения атомов в кристалле. Пусть, например, сплав AB находится при такой низкой температуре T_1 , что он полностью упорядочен, и пусть температура внезапно меняется до некоторого значения T_2 , превышающего критическую температуру. Тогда атомы должны прийти в движение, которое изменит упорядоченное их расположение на разупорядоченное. При этом атомы A и B будут совершать скачки из одного узла решетки в другой и степень порядка будет непрерывно уменьшаться до нуля. Наиболее вероятно, что в обычном упорядоченном сплаве атомы совершают скачки в незанятые узлы решетки, т. е. в сплаве действует вакансионный механизм диффузии. Предположим, что это имеет место для сплавов, рассматриваемых в данной главе.

Важные факторы, определяющие кинетику упорядочения, — число вакансий и частота скачков атомов по решетке. Как было показано в предыдущих главах, эти величины сильно зависят от температуры, а также от энергий взаимодействия между различными частицами в кристалле. Концентрация вакансий определяется энергией образования вакансии. В сплаве типа AB энергия, необходимая для удаления атома из узла решетки, очевидно, зависит от сорта атомов, окружающих этот узел. Заселенность узлов в среднем определяется параметром дальнего порядка. Следовательно, концентрация вакансий будет зависеть от степени порядка. Аналогично, частота скачков атома по решетке будет функцией степени порядка, так как энергия миграции зависит от окружения мигрирующего атома.

Энергия миграции и энергия образования вакансии являются функциями степени порядка, и, следовательно, энергия активации диффузии будет зависеть от степени порядка. Таким образом, если при разных температурах измерить коэффициенты диффузии для компонент сплава, то можно ожидать отклонений

от графика Аррениуса, связанных с зависимостью измеряемых величин от степени порядка. Позже мы убедимся в том, что эксперименты подтверждают это предположение.

Характер изменения самого параметра порядка в неравновесном сплаве сложным образом зависит от степени порядка. При этом изменение порядка, по-видимому, можно представить как суперпозицию элементарных процессов диффузии, которые зависят от параметра порядка.

§ 2. ОПИСАНИЕ ПОРЯДКА В СПЛАВЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ВАКАНСИИ

Рассмотрим двухкомпонентный упорядочивающийся кристалл, содержащий вакансии и имеющий равное количество атомов A и B . Его кристаллическая решетка подразделяется на две подрешетки α и β , как описано в гл. 5. Примем следующие обозначения:

N_A — полное число атомов A ,

N_B — полное число атомов B ,

N — полное число атомов,

L_α — число узлов α ,

L_β — число узлов β ,

L — полное число узлов,

$N_{A\alpha}$ — число атомов A в узлах α ,

$N_{A\beta}$ — число атомов A в узлах β ,

$N_{B\alpha}$ — число атомов B в узлах α ,

$N_{B\beta}$ — число атомов B в узлах β ,

$N_{V\alpha}$ — число вакансий в узлах α ,

$N_{V\beta}$ — число вакансий в узлах β ,

N_V — полное число вакансий.

Эти величины, конечно, не независимы, а удовлетворяют следующим очевидным соотношениям:

$$N_A + N_B + N_V = L, \quad (2.1)$$

$$N_{A\alpha} + N_{B\alpha} + N_{V\alpha} = L_\alpha, \quad (2.2)$$

$$N_{A\beta} + N_{B\beta} + N_{V\beta} = L_\beta, \quad (2.3)$$

$$N_{A\alpha} + N_{A\beta} = N_A, \quad (2.4)$$

$$N_{B\alpha} + N_{B\beta} = N_B, \quad (2.5)$$

$$N_A + N_B = N, \quad (2.6)$$

$$L_\alpha + L_\beta = L, \quad (2.7)$$

$$N_{V\alpha} + N_{V\beta} = N_V, \quad (2.8)$$

$$N_A = N_B = \frac{N}{2}. \quad (2.9)$$

Поскольку $N_{V\alpha}$ и $N_{V\beta}$ — полные числа вакансий в подрешетках α и β , мы сможем через параметр дальнего порядка связать концентрацию вакансий со степенью порядка. Для сплава AB с составом 50—50 параметр дальнего порядка определяется следующим образом (гл. 5):

$$R = \frac{N_{A\alpha}/L_\alpha - L_\alpha/L}{1 - L_\alpha/L}. \quad (2.10)$$

В идеальном (без вакансий) кристалле параметр R симметричен относительно перестановки $A\alpha \rightleftharpoons B\beta$, т. е. параметр дальнего порядка можно определить или через заселенность подрешетки α атомами A , или через заселенность подрешетки β атомами B . Причина такой симметрии заключается в том, что атом A можно перенести из узла α в узел β только при одновременном переносе атома B из узла β в узел α . Следовательно, в идеальном кристалле

$$N_{A\beta} = N_{B\alpha}, \quad (2.11)$$

$$N_{A\alpha} = N_{B\beta}. \quad (2.12)$$

Если параметр R симметричен относительно вышеупомянутой перестановки и для кристалла, содержащего вакансии, то равенства (2.11) и (2.12) останутся в силе и для него. Можно показать, что это так, если сначала рассмотреть кристалл, содержащий равновесное число вакансий, но в котором все атомы A находятся в узлах α , а все атомы B — в узлах β . Будем теперь менять местами атомы A и B до тех пор, пока не будут достигнуты равновесные значения $N_{A\alpha}$, $N_{A\beta}$, $N_{B\alpha}$, $N_{B\beta}$. Так как в течение процесса перестановок атомов A и B число вакансий в каждой из подрешеток не изменяется, каждый раз, когда атом A переносится из узла α в узел β , атом B должен быть перенесен из узла β в узел α . Таким образом, по завершении процесса равенства (2.11) и (2.12) будут выполняться, а кристалл будет находиться в равновесном состоянии. Так как состояние равновесия не зависит от того, каким образом оно достигнуто, то тем самым доказана справедливость равенств (2.11) и (2.12).

Выполнения равенств (2.11) и (2.12) недостаточно для того, чтобы гарантировать симметрию параметра R [выражение (2.10)] относительно перестановки $A\alpha \rightleftharpoons B\beta$. На самом деле число узлов α не обязательно равно числу узлов β , а для обеспечения желаемой симметрии требуется, чтобы $L_\alpha = L_\beta$. Если использовать соотношения (2.2), (2.3), (2.11) и (2.12), то выражение (2.10) примет следующий вид:

$$R = \frac{(N_{B\beta}/L_\beta) - (L_\beta/L) + (N_{V\beta}/L_\beta) - (N_{V\alpha}/L_\alpha)}{1 - L_\beta/L}. \quad (2.13)$$

Сравнивая выражения (2.13) и (2.10), убеждаемся, что параметр R имеет желаемую симметрию только в том случае, если концентрации вакансий в обеих подрешетках равны. Чтобы выяснить, так ли это, мы должны решить статистико-механическую задачу по определению концентраций $N_{V\alpha}$ и $N_{V\beta}$. Как будет показано ниже, концентрации вакансий в обеих подрешетках равны по крайней мере при решении задачи в рамках приближения Брэгга — Вильямса, и поэтому в самом деле параметр дальнего порядка симметричен относительно перестановки $A\alpha \rightleftharpoons B\beta$.

Хотя мы предполагали, что параметр дальнего порядка будет определяться выражением (2.10) даже для кристалла, содержащего вакансии, пока нет необходимости принимать это предположение. Мы должны только понять, что степень порядка связана с числом атомов двух типов, размещенных по двум подрешеткам. Теперь можно определить функцию $g(R)$ [в полной аналогии с выражением (5.2) из гл. 5] как функцию, равную числу способов размещения $N_{A\alpha}$ атомов A , $N_{B\alpha}$ атомов B и $N_{V\alpha}$ вакансий по узлам α и $N_{A\beta}$ атомов A , $N_{B\beta}$ атомов B и $N_{V\beta}$ вакансий по узлам β :

$$g(R) = \frac{L_{\alpha}!}{N_{A\alpha}! N_{B\alpha}! N_{V\alpha}!} \frac{L_{\beta}!}{N_{A\beta}! N_{B\beta}! N_{V\beta}!}. \quad (2.14)$$

Так же как в гл. 5, функция $g(R)$ — число состояний, совместимых с данным значением параметра порядка. Следовательно, $\bar{W}(R)$ есть арифметическое среднее энергий W_k различных (совместимых с заданным значением R) возможных конфигураций атомов:

$$\bar{W}(R) = \frac{1}{g(R)} \sum_k W_k. \quad (2.15)$$

Далее мы можем использовать метод Кирквуда в точности так же, как это делалось при рассмотрении идеального кристалла. Однако, поскольку мы ограничимся приближением Брэгга — Вильямса, сразу запишем статистическую сумму системы в этом приближении:

$$Z_c = g(R) e^{-\bar{W}(R)/kT}. \quad (2.16)$$

Для свободной энергии, как обычно, имеем

$$A_c = -kT \ln Z_c, \quad (2.17)$$

или, подставляя выражение (2.16) в формулу (2.17), получаем

$$A_c = -kT \ln g(R) + \bar{W}(R). \quad (2.18)$$

Этих результатов достаточно для вычисления концентрации вакансий в приближении Брэгга — Вильямса.

§ 3. СРЕДНЯЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВАКАНСИЙ В СПЛАВЕ АВ

Равновесное число вакансий можно определить, минимизируя свободную энергию, которая в приближении Брэгга — Вильямса дается выражением (2.18). Свободная энергия является функцией как числа вакансий, так и параметра дальнего порядка, так как энергии W_k определяются числами пар AA , BB и AB , а эти числа в свою очередь есть функции и параметра порядка, и концентрации вакансий. Таким образом, равновесное состояние кристалла характеризуется следующими уравнениями:

$$\frac{\partial A_c}{\partial R} = 0, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial A_c}{\partial N_{V\alpha}} = 0, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial A_c}{\partial N_{V\beta}} = 0. \quad (3.3)$$

Первое из этих уравнений представляет обычное условие, определяющее равновесное значение параметра дальнего порядка, и далее мы не будем его рассматривать. Будем предполагать, что концентрация вакансий слишком мала, чтобы их присутствие сколько-нибудь серьезно изменило зависимость параметра R от температуры. Подставляя выражение (2.18) в уравнения (3.2) и (3.3), получаем

$$\frac{\partial \ln g(R)}{\partial N_{V\alpha}} = \frac{1}{kT} \frac{\partial \bar{W}(R)}{\partial N_{V\alpha}}, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \ln g(R)}{\partial N_{V\beta}} = \frac{1}{kT} \frac{\partial \bar{W}(R)}{\partial N_{V\beta}}. \quad (3.5)$$

Левые части этих уравнений можно выразить через числа $N_{V\alpha}$ и $N_{V\beta}$, используя формулу (2.14). Применяя приближение Стирлинга и выполняя дифференцирование, находим

$$\ln \frac{N_{V\alpha}}{L_\alpha} = - \frac{1}{kT} \frac{\partial \bar{W}(R)}{\partial N_{V\alpha}}, \quad (3.6)$$

$$\ln \frac{N_{V\beta}}{L_\beta} = - \frac{1}{kT} \frac{\partial \bar{W}(R)}{\partial N_{V\beta}}. \quad (3.7)$$

Среднюю энергию можно выразить через числа различных пар атомов, если усреднить выражение (4.8) из гл. 5, которое остается в силе независимо от того, присутствуют или нет в кристалле вакансии:

$$\bar{W} = -v_{AA}\bar{Q}_{AA} - v_{BB}\bar{Q}_{BB} - v_{AB}[\bar{Q}_{AB} + \bar{Q}_{BA}]. \quad (3.8)$$

Продифференцировав выражение (3.8), вычислим правые части уравнений (3.6) и (3.7):

$$\frac{\partial \bar{W}}{\partial N_{V\alpha}} = -v_{AA} \frac{\partial \bar{Q}_{AA}}{\partial N_{V\alpha}} - v_{BB} \frac{\partial \bar{Q}_{BB}}{\partial N_{V\alpha}} - v_{AB} \left[\frac{\partial \bar{Q}_{AB}}{\partial N_{V\alpha}} + \frac{\partial \bar{Q}_{BA}}{\partial N_{V\alpha}} \right], \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial \bar{W}}{\partial N_{V\beta}} = -v_{AA} \frac{\partial \bar{Q}_{AA}}{\partial N_{V\beta}} - v_{BB} \frac{\partial \bar{Q}_{BB}}{\partial N_{V\beta}} - v_{AB} \left[\frac{\partial \bar{Q}_{AB}}{\partial N_{V\beta}} + \frac{\partial \bar{Q}_{BA}}{\partial N_{V\beta}} \right]. \quad (3.10)$$

Производные от среднего числа пар по числу вакансий можно вычислить, если рассчитать, какое в среднем число связей разного типа разрушается при образовании вакансии. Например, чтобы получить значение $\partial \bar{Q}_{AA} / \partial N_{V\alpha}$, создадим вакансию в узле α . Вероятность того, что этот узел занят атомом A , равна $N_{A\alpha} / L_{\alpha}$, а вероятность того, что какой-то соседний узел β занят атомом A , равна $N_{A\beta} / L_{\beta}$. Следовательно, среднее число пар AA , разрушаемых при удалении атома A из узла α , равно

$$z \frac{N_{A\alpha}}{L_{\alpha}} \frac{N_{A\beta}}{L_{\beta}},$$

где z — координационное число.

Энергия, требующаяся для образования вакансии, равна изменению полной энергии при перемещении атома из глубины кристалла на его поверхность. Будем теперь полагать, что, когда атом попадает на поверхность кристалла, он (в среднем) находится в контакте как раз с половиной того числа атомов обоого типа, которое окружает его в глубине кристалла. Это утверждение находится в согласии с определением энергии образования вакансии в моноатомных системах и соответствует такому выбору поверхности кристалла, при котором степень порядка не меняется при образовании вакансии. Следовательно, среднее число пар AA , разрушенных при образовании вакансии в узле α , равно половине вычисленной выше величины:

$$\frac{z}{2} \frac{N_{A\alpha} N_{A\beta}}{L_{\alpha} L_{\beta}},$$

так что если $\Delta N_{V\alpha}$ вакансий создается в узлах α , то изменение среднего числа пар AA определяется выражением

$$\Delta \bar{Q}_{AA} = - \frac{z N_{A\alpha} N_{A\beta}}{2 L_{\alpha} L_{\beta}} \Delta N_{V\alpha}. \quad (3.11)$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial \bar{Q}_{AA}}{\partial N_{V\alpha}} = - \frac{z N_{A\alpha} N_{A\beta}}{2 L_{\alpha} L_{\beta}}. \quad (3.12)$$

Аналогичным образом можно найти и другие производные, фигурирующие в уравнениях (3.9) и (3.10):

$$\frac{\partial \bar{Q}_{AA}}{\partial N_{V\beta}} = -\frac{zN_{A\alpha}N_{A\beta}}{2L_{\alpha}L_{\beta}}, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \bar{Q}_{BB}}{\partial N_{V\alpha}} = \frac{\partial \bar{Q}_{BB}}{\partial N_{V\beta}} = -\frac{zN_{B\alpha}N_{B\beta}}{2L_{\alpha}L_{\beta}}, \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \bar{Q}_{AB}}{\partial N_{V\alpha}} = \frac{\partial \bar{Q}_{AB}}{\partial N_{V\beta}} = -\frac{zN_{A\alpha}N_{B\beta}}{2L_{\alpha}L_{\beta}}, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial \bar{Q}_{BA}}{\partial N_{V\alpha}} = \frac{\partial \bar{Q}_{BA}}{\partial N_{V\beta}} = -\frac{zN_{B\alpha}N_{A\beta}}{2L_{\alpha}L_{\beta}}. \quad (3.16)$$

Подставляя найденные производные (3.13)–(3.16) в уравнения (3.9) и (3.10), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{W}}{\partial N_{V\alpha}} = \frac{\partial \bar{W}}{\partial N_{V\beta}} = \frac{z}{2L_{\alpha}L_{\beta}} [v_{AA}N_{A\alpha}N_{A\beta} + \\ + v_{BB}N_{B\alpha}N_{B\beta} + v_{AB}(N_{A\alpha}N_{B\beta} + N_{B\alpha}N_{A\beta})]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Таким образом правые части уравнений (3.6) и (3.7) равны, и, следовательно,

$$\frac{N_{V\alpha}}{L_{\alpha}} = \frac{N_{V\beta}}{L_{\beta}}. \quad (3.18)$$

В соответствии с рассуждениями предыдущего параграфа из равенства (3.18) следует, что параметр дальнего порядка в сплаве, содержащем вакансии, можно определить выражением (2.10). Затем, используя формулы (5.3) и (5.4) из гл. 5, можно связать параметр дальнего порядка с числами атомов типа *A* и *B* в двух подрешетках:

$$N_{A\alpha} = N_{B\beta} = \frac{L}{4}(1 + R), \quad (3.19)$$

$$N_{A\beta} = N_{B\alpha} = \frac{L}{4}(1 - R). \quad (3.20)$$

Теперь концентрацию вакансий можно выразить через параметр дальнего порядка, если подставить выражения (3.19) и (3.20) в уравнение (3.17), а затем полученный результат — в уравнения (3.6) и (3.7). Проведя несложные алгебраические выкладки, находим

$$C_V \equiv \frac{N_{V\alpha}}{L_{\alpha}} = \frac{N_{V\beta}}{L_{\beta}} = e^{-[E_V^0 + (zvR^2/4)]/kT}, \quad (3.21)$$

где E_V^0 — энергия образования вакансии в сплаве с нулевым значением параметра дальнего порядка, определяемая следующим

выражением:

$$E_V^0 \equiv \frac{z}{8} (v_{AA} + v_{BB} + 2v_{AB}), \quad (3.22)$$

а v — энергия упорядочения.

Энергия образования вакансии есть квадратичная функция параметра R ; она минимальна в полностью разупорядоченном сплаве и увеличивается с ростом параметра порядка. Физически это довольно разумный результат, так как при образовании вакансии в полностью упорядоченном сплаве разрушаются только связи AB , в то время как при образовании вакансии в разупорядоченном сплаве разрываются также связи AA и BB . Поскольку

$$v_{AB} > \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}),$$

то отсюда следует, что энергия образования вакансии растет с увеличением параметра порядка.

Далее, зависимость $\ln n_V$ от $1/T$ (график Аррениуса) не будет носить линейного характера, так как параметр R есть функция температуры. Как следует из формулы (3.21), наклон соответствующей кривой будет увеличиваться с ростом температуры вплоть до критической температуры, выше которой зависимость станет линейной.

§ 4. ЧАСТОТА СКАЧКОВ АТОМОВ ПО РЕШЕТКЕ В СПЛАВЕ AB

Частота скачков из узла в узел некоторого выбранного атома в сплаве зависит от его локального окружения. Если каждому атому типа A приписать номер j , то средняя частота скачков их по решетке определится следующим соотношением:

$$\bar{\Gamma}_A = \frac{1}{N_A} \sum_j \tilde{\nu}_A(j) e^{-E_A^m(j)/kT}, \quad (4.1)$$

где $\tilde{\nu}_A(j)$ — эффективная частота колебаний атома A в узле j , соседствующем с вакансией, а $E_A^m(j)$ — энергия миграции атома A из узла j посредством вакансионного механизма (см. § 5 гл. 8).

Частоты скачков различных атомов не одинаковы и основной причиной этого является различие их энергий миграции. Ниже мы предположим, что все частоты $\tilde{\nu}_A(j)$ равны одной постоянной частоте ν_A . Это допущение находится в согласии с нашим общим подходом к изучению упорядоченных сплавов, в котором игнорируется влияние степени порядка на колебания решетки.

Пусть \bar{E}_A^m — средняя энергия миграции:

$$\bar{E}_A^m \equiv \frac{1}{N_A} \sum_j E_A^m(j). \quad (4.2)$$

Разложим каждую экспоненту в сумме в правой части (4.1) в ряд Тейлора. В результате получим

$$\bar{\Gamma}_A = \nu_A e^{-\bar{E}_A^m / kT} \left[1 - \frac{1}{N_A kT} \sum_j [\bar{E}_A^m - E_A^m(j)] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2N_A (kT)^2} \sum_j [\bar{E}_A^m - E_A^m(j)]^2 + \dots \right]. \quad (4.3)$$

Отсюда видно, что частоту скачков можно представить в виде разложения по моментам энергии таким же образом, как это делалось в теории Кирквуда. Если в разложении (4.3) оставить только первый член, то мы получим аналог приближения Брэга — Вильямса. При этом средняя частота

$$\bar{\Gamma}_A = \nu_A e^{-\bar{E}_A^m / kT}. \quad (4.4)$$

Средняя частота скачков атомов B в том же приближении определяется аналогичным выражением

$$\bar{\Gamma}_B = \nu_B e^{-\bar{E}_B^m / kT}. \quad (4.5)$$

Чтобы найти зависимость этих частот от параметра порядка, нам надо связать средние энергии миграции с числами заполнения узлов. Это можно сделать, если записать среднюю энергию миграции как сумму средних энергий миграции по двум подрешеткам. В случае атомов A имеем

$$\bar{E}_A^m = \frac{1}{N_A} [N_{A\alpha} \bar{E}_{A\alpha}^m + N_{A\beta} \bar{E}_{A\beta}^m], \quad (4.6)$$

где $\bar{E}_{A\alpha}^m$ и $\bar{E}_{A\beta}^m$ — средние энергии миграции атомов A в подрешетках α и β соответственно.

Рассмотрим теперь атом A , находящийся в узле α , соседствующем с вакансией. Он окружен z узлами β , $z - 1$ из которых заняты атомами. Вероятность того, что один из этих $z - 1$ узлов β занят атомом A , равна $N_{A\beta}/L_\beta$, а вероятность того, что один из этих узлов занят атомом B , равна $N_{B\beta}/L_\beta$. Средняя энергия, которой обладает рассматриваемый атом A , определяется выражением

$$-(z - 1) \frac{N_{A\beta}}{L_\beta} v_{AA} - (z - 1) \frac{N_{B\beta}}{L_\beta} v_{AB}. \quad (4.7)$$

Чтобы рассчитать среднюю энергию миграции $\bar{E}_{A\alpha}^m$, нам необходимо получить аналогичное (4.7) выражение для средней энергии атома A , находящегося в седловой точке. Точный вид искомого выражения зависит от кристаллической структуры и

специфики конфигурации потенциального рельефа вблизи седловой точки. Например, в объемноцентрированной кубической структуре, такой, как β -латунь, атом A при движении из начального положения в соседнее минует две группы атомов, по три атома в каждой. Три атома в каждой из групп находятся в углах двух равносторонних треугольников, причем плоскости каждого треугольника перпендикулярны линии, соединяющей начальный и конечный узлы. Первый треугольник находится на расстоянии $1/3$ длины этого отрезка, а второй — на расстоянии $2/3$ и повернут на 60° относительно первого. Атомы первого треугольника являются первыми ближайшими соседями исходного узла и вторыми соседями вакансии, в то время как для атомов второго треугольника верно обратное. Следовательно, потенциальный барьер, преодолеваемый мигрирующим атомом, имеет два горба. Если провал между двумя горбами глубок, то энергия миграции определяется более высоким горбом. Однако если глубина провала невелика по сравнению с kT , то можно считать, что активированное положение находится посередине между горбами. Ситуация может быть довольно запутанной и зависеть от факторов, о которых имеется мало точной информации. Однако по определению можно ввести числа атомов z_α^+ и z_β^+ в узлах α и β соответственно, которые окружают атом в активированном состоянии. Тогда, следуя процедуре, приведшей к выводу выражения (4.7), для энергии атома A в седловой точке при движении его из узла α получаем

$$-v_{AA}^+ \left(z_\alpha^+ \frac{N_{A\alpha}}{L_\alpha} + z_\beta^+ \frac{N_{A\beta}}{L_\beta} \right) - v_{AB}^+ \left(z_\alpha^+ \frac{N_{B\alpha}}{L_\alpha} + z_\beta^+ \frac{N_{B\beta}}{L_\beta} \right), \quad (4.8)$$

где v_{AA}^+ и v_{AB}^+ — энергии взаимодействия пар AA и AB соответственно, если атом A находится в седловой точке. Мы сделали предположение, что для атома в седловой точке энергии взаимодействия одинаковы для всех пар AA и для всех пар AB . Это не обязательно так, но на вид наших окончательных формул такое предположение не влияет.

Энергия миграции атома A из узла α определяется разностью выражений (4.8) и (4.7):

$$\begin{aligned} \bar{E}_{A\alpha}^m = & -v_{AA}^+ \left(z_\alpha^+ \frac{N_{A\alpha}}{L_\alpha} + z_\beta^+ \frac{N_{A\beta}}{L_\beta} \right) - v_{AB}^+ \left(z_\alpha^+ \frac{N_{B\alpha}}{L_\alpha} + z_\beta^+ \frac{N_{B\beta}}{L_\beta} \right) + \\ & + (z-1) \frac{N_{A\beta}}{L_\beta} v_{AA} + (z-1) \frac{N_{B\beta}}{L_\beta} v_{AB}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Теперь мы можем выразить энергию миграции через параметр дальнего порядка. Умножая (4.9) на отношение $N_{A\alpha}/N_A$

и используя выражения (3.19) и (3.20), получаем

$$\frac{N_{A\alpha}\bar{E}_{A\alpha}^m}{N_A} = \frac{1}{4} \left\{ (z-1)(1-R^2)v_{AA} + (z-1)(1+R^2)v_{AB} - \right. \\ \left. - \left[z_{\alpha}^+ (1+R)^2 + z_{\beta}^+ (1-R)^2 \right] v_{AA}^+ - \right. \\ \left. - \left[z_{\alpha}^+ (1-R)^2 + z_{\beta}^+ (1+R)^2 \right] v_{AB}^+ \right\}. \quad (4.10)$$

Если выполнить аналогичный расчет энергии миграции атома A из узла β , получить выражение для величины $N_{A\beta}\bar{E}_{A\beta}^m/N_A$ и сложить его с выражением (4.10), то из формулы (4.6) будет следовать

$$\bar{E}_A^m = \frac{1}{2} (z-1) [(1-R^2)v_{AA} + (1+R^2)v_{AB}] - \\ - \frac{1}{4} v_{AA}^+ [z_{\alpha}^+ (1+R)^2 + z_{\beta}^+ (1-R)^2] - \\ - \frac{1}{4} v_{AA}^+ [z'_{\beta}{}^+ (1-R)^2 + z_{\alpha}^+ (1-R)^2] - \\ - \frac{1}{4} v_{AB}^+ [z_{\alpha}^+ (1-R)^2 + z_{\beta}^+ (1+R)^2] - \\ - \frac{1}{4} v_{AB}^+ [z'_{\beta}{}^+ (1-R)^2 + z_{\alpha}^+ (1+R)^2]. \quad (4.11)$$

В выражении (4.11) z_{α}^+ и $z'_{\beta}{}^+$ — координационные числа соответственно в подрешетках α и β для атома в седловой точке в случае, когда он начинает миграцию из узла подрешетки β . Так как число узлов α , окружающих активированный атом, пришедший из узла β , равно числу узлов β , окружающих активированный атом, пришедший из узла α , можно записать

$$z'_{\alpha}{}^+ = z_{\beta}^+, \\ z'_{\beta}{}^+ = z_{\alpha}^+. \quad (4.12)$$

Поэтому выражение (4.11) примет следующий вид:

$$\bar{E}_A^m = \bar{E}_A^m(0) + \Delta_A R^2, \quad (4.13)$$

где

$$\bar{E}_A^m(0) = \frac{1}{2} (z-1)(v_{AA} + v_{AB}) - \frac{1}{2} (z_{\alpha}^+ + z_{\beta}^+) (v_{AA}^+ + v_{AB}^+) \quad (4.14)$$

и

$$\Delta_A = \frac{1}{2}(z-1)(v_{AB} - v_{AA}) - \frac{1}{2}(z_a^+ - z_b^+)(v_{AA}^+ - v_{AB}^+). \quad (4.15)$$

Аналогичным образом можно вычислить среднюю энергию миграции атома B , в результате получим

$$\bar{E}_B^m = \bar{E}_B^m(0) + \Delta_B R^2, \quad (4.16)$$

где

$$\bar{E}_B^m(0) = \frac{1}{2}(z-1)(v_{BB} + v_{AB}) - \frac{1}{2}(z_a^+ + z_b^+)(v_{BB}^+ + v_{AB}^+) \quad (4.17)$$

и

$$\Delta_B = \frac{1}{2}(z-1)(v_{AB} - v_{BB}) - \frac{1}{2}(z_b^+ - z_a^+)(v_{BB}^+ - v_{AB}^+). \quad (4.18)$$

Подставляя выражения (4.13) и (4.16) в (4.4) и (4.5), находим для средней частоты скачков атомов A и атомов B следующие формулы:

$$\bar{\Gamma}_A = \nu_A e^{-[\bar{E}_A^m(0) + \Delta_A R^2]/kT}, \quad (4.19)$$

$$\bar{\Gamma}_B = \nu_B e^{-[\bar{E}_B^m(0) + \Delta_B R^2]/kT}. \quad (4.20)$$

Таким образом, частота скачков имеет ту же самую зависимость от R^2 , как и концентрация вакансий. Отметим, что атомы разного сорта имеют различные частоты скачков.

§ 5. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ В β -ЛАТУНИ

Выше мы рассмотрели влияние упорядочения на концентрацию вакансий и частоту скачков атомов по решетке, теперь можно использовать полученные результаты для исследования коэффициента диффузии в сплаве AB . Как было показано в гл. 8, коэффициент диффузии для частиц, перемещающихся посредством вакансионного механизма, определяется выражением

$$D = \frac{f r_L^2 \Gamma_V C_V}{6}, \quad (5.1)$$

где r_L — длина скачка, C_V — концентрация вакансий, Γ_V — частота скачков и f — корреляционный фактор. В сплаве узлы

с разным окружением будут давать различный вклад в коэффициент диффузии. Это обстоятельство можно учесть, если взять среднее от произведения частоты скачков и концентрации вакансий по всем узлам и проделать разложение по моментам, подобно тому, как это делалось в методе Кирквуда. Однако при получении приведенных выше оценок средней частоты скачков и концентрации вакансий мы ограничивались приближением Брэгга — Вильямса, т. е. пренебрегали более высокими моментами. При вычислении коэффициента диффузии мы будем поступать также — в выражение для него просто подставлять среднюю частоту скачков и среднюю концентрацию вакансий. Тогда коэффициенты диффузии атомов типа A и атомов типа B будут иметь следующий вид:

$$D_A = \frac{\bar{f}r_L^2}{6} \bar{\Gamma}_A C_V, \quad (5.2)$$

$$D_B = \frac{\bar{f}r_L^2}{6} \bar{\Gamma}_B C_V, \quad (5.3)$$

где концентрация вакансий C_V выражается формулой (3.21), а частоты скачков — формулами (4.19) и (4.20). Подставляя в (5.2) и (5.3) соответствующие выражения для C_V , $\bar{\Gamma}_A$ и $\bar{\Gamma}_B$, получаем

$$D_A = D_0^A e^{-Q_A(R)/kT}, \quad (5.4)$$

$$D_B = D_0^B e^{-Q_B(R)/kT}, \quad (5.5)$$

где D_0^A и D_0^B — постоянные, определяемые выражениями

$$D_0^A = \frac{1}{6} \bar{f}r_L^2 \nu_A, \quad (5.6)$$

$$D_0^B = \frac{1}{6} \bar{f}r_L^2 \nu_B, \quad (5.7)$$

а теплоты активации $Q_A(R)$ и $Q_B(R)$ имеют следующий вид:

$$Q_A(R) = \bar{E}_A^m(0) + E_V^0 + R^2 \left(\Delta_A + \frac{zv}{4} \right), \quad (5.8)$$

$$Q_B(R) = \bar{E}_B^m(0) + E_V^0 + R^2 \left(\Delta_B + \frac{zv}{4} \right). \quad (5.9)$$

Выражения (5.8) и (5.9) можно записать в более удобном виде, если ввести следующие величины:

$$\varphi \equiv \frac{2kT}{zv} = \frac{T}{T_c}, \quad (5.10)$$

$$\alpha_A \equiv \frac{\Delta Q_A}{Q_A(0)}, \quad (5.11)$$

$$\alpha_B \equiv \frac{\Delta Q_B}{Q_B(0)}, \quad (5.12)$$

$$Q_A(0) \equiv \bar{E}_A^m(0) + E_V^0, \quad (5.13)$$

$$Q_B(0) \equiv \bar{E}_B^m(0) + E_V^0, \quad (5.14)$$

$$\Delta Q_A \equiv \Delta_A + \frac{zv}{4}, \quad (5.15)$$

$$\Delta Q_B \equiv \Delta_B + \frac{zv}{4}. \quad (5.16)$$

Используя выражения (5.8)–(5.16) в формулах (5.4) и (5.5) для коэффициентов диффузии, находим

$$D_A = D_0^A e^{-2Q_A(0)(1+\alpha_A R^2)/zv\varphi}, \quad (5.17)$$

$$D_B = D_0^B e^{-2Q_B(0)(1+\alpha_B R^2)/zv\varphi}. \quad (5.18)$$

Тщательные измерения диффузии меди и цинка в β -латуни были проведены в работе [50]; полученные результаты можно использовать для проверки зависимостей, выведенных выше. Чтобы осуществить эту проверку, необходимо знать значения постоянных D_0^A , D_0^B , $Q_A(0)$ и $Q_B(0)$. Их можно найти из экспериментальных данных для температур выше критической, когда $R = 0$. Обработка по методу наименьших квадратов экспериментальных данных по зависимости $\ln D$ от $1/T$ в области температур выше критической приводит к следующим результатам:

$$\ln D_{Zn} = -\frac{5,39}{\varphi} - 2,633, \quad (5.19)$$

$$\ln D_{Cu} = -\frac{6,71}{\varphi} - 1,785, \quad (5.20)$$

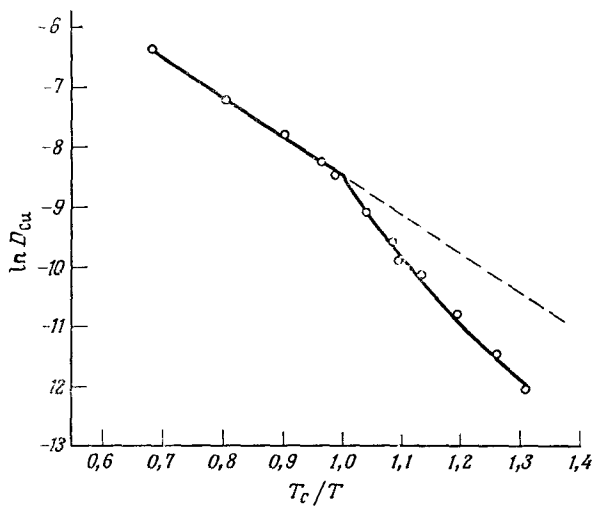
так что при температурах меньше критической из формул (5.17) и (5.18) получаем

$$\ln D_{Zn} = -5,39 \frac{T_c}{T} (1 + \alpha_{Zn} R^2) - 2,633, \quad (5.21)$$

$$\ln D_{Cu} = -6,71 \frac{T_c}{T} (1 + \alpha_{Cu} R^2) - 1,785. \quad (5.22)$$

Чтобы сравнить выражения (5.21) и (5.22) с экспериментальными данными, необходимо лишь определить постоянные α_{Zn} и

α_{Cu} . Значения этих неизвестных постоянных были найдены [41] из условия максимальной близости зависимостей (5.21), (5.22) и экспериментальных точек. Результаты такой процедуры для диффузии меди представлены на фиг. 9.1, где сплошной линией показана теоретическая кривая, а кружками — экспериментальные точки. Для выполнения расчетов необходимо знать зависимость параметра R от температуры T . Эта информация была



Фиг. 9.1. Зависимость коэффициента диффузии меди в β -латуни от температуры.

взята из экспериментальных данных работы Чипмэна и Уоррена [51].

В результате для постоянных α_{Cu} и α_{Zn} были получены следующие значения:

$$\alpha_{Zn} = 0,369, \quad (5.23)$$

$$\alpha_{Cu} = 0,204. \quad (5.24)$$

Интересно попытаться разделить влияние энергии миграции и энергии образования вакансии на диффузию. Это можно сделать, так как известно экспериментальное значение энергии миграции для цинка. В работе [52] по изучению внутреннего трения в β -латуни довольно убедительно показано, что энергия миграции цинка в упорядоченном материале равна 15 ккал/моль. Энергия активации диффузии при $R = 1$ есть

$$Q_{Zn}(1) = \bar{E}_{Zn}^m(1) + \bar{E}_V(1), \quad (5.25)$$

где $\bar{E}_{Zn}^m(1)$ и $\bar{E}_V(1)$ — средние значения энергии миграции цинка и энергии образования вакансии в β -латуни, причем $\bar{E}_{Zn}^m(1) = 15$ ккал/моль. Таким образом мы получаем, что энергия $\bar{E}_V(1) = 10$ ккал/моль, так как измеренное значение энергии активации диффузии цинка в полностью упорядоченном сплаве β -латуни равно 25 ккал/моль. Далее, $Q_{Cu}(1) = 27,38$ ккал/моль и

$$Q_{Cu}(1) = \bar{E}_{Cu}(1) + \bar{E}_V(1), \tag{5.26}$$

отсюда получаем, что $\bar{E}_{Cu}^m = 17,4$ ккал/моль. Теперь можно рассчитать энергию E_V^0 , поскольку

$$\bar{E}_V(1) = E_V^0 + \frac{zv}{4}. \tag{5.27}$$

Зная критическую температуру для β -латуни ($T_c = 468^\circ\text{C}$), можно определить последний член в правой части (5.27) (он будет равен 0,735 ккал/моль), а затем найти значение E_V^0 . Наконец, используя экспериментально определенные значения энергий активации диффузии в полностью неупорядоченном сплаве, получаем величины энергий миграции для неупорядоченного сплава. Результаты приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Характерные значения энергий для самодиффузии в β -латуни

	Q_{Zn} ккал/моль	\bar{E}_{Zn}^m ккал/моль	Q_{Cu} ккал/моль	\bar{E}_{Cu}^m ккал/моль	E_V ккал/моль
$R = 1$	25,03	15	27,38	17,4	10
$R = 0$	18,73	9,04	22,74	13,5	9,27

Зависимости энергетических характеристик диффузии (в ккал/моль) в β -латуни от параметра дальнего порядка R имеют следующий аналитический вид:

$$\begin{aligned} Q_{Zn}(R) &= 18,73(1 + 0,369R^2), \\ Q_{Cu}(R) &= 22,74(1 + 0,204R^2), \\ \bar{E}_{Zn}^m(R) &= 9,04(1 + 0,660R^2), \\ \bar{E}_{Cu}^m(R) &= 13,5(1 + 0,291R^2), \\ E_V(R) &= 9,27(1 + 0,0787R^2). \end{aligned} \tag{5.28}$$

Мы видим, что изложенный выше простой подход к проблеме диффузии оказывается довольно успешным. Однако тщательное

изучение экспериментальных данных по диффузии (фиг. 9.1) показывает, что зависимость коэффициентов диффузии от обратной температуры отличается от зависимости Аррениуса при температурах, несколько больших критической, в то время как наша теория утверждает, что эти отклонения должны иметь место только в критической точке и ниже. Отклонения, наблюдаемые выше T_c , являются результатом проявления эффектов ближнего порядка, которыми мы здесь пренебрегали¹⁾.

¹⁾ Более подробный анализ диффузии в упорядоченных сплавах см. в работе [27]. — *Прим. ред.*

Приложение I

КОМБИНАТОРНЫЕ ЗАДАЧИ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

А. СТАТИСТИКА АНСАМБЛЕЙ

В статистике ансамблей необходимо подсчитывать число комплексов ансамбля для данного распределения. Распределение определяется набором чисел $(N_1, N_2, \dots, N_j, \dots)$, где N_j — число систем, входящих в ансамбль и находящихся в j -м состоянии. Число комплексов для данного распределения равно числу *состояний ансамбля*, совместимых с заданным распределением входящих в ансамбль систем по различным *состояниям*. Поскольку системы являются макроскопическими, они отличаются друг от друга. Следовательно, нам необходимо подсчитать число способов, которыми можно распределить X систем таким образом, чтобы N_1 из них находились в состоянии 1, N_2 — в состоянии 2, ..., N_j — в состоянии j и т. д., причем

$$\sum_j N_j = X. \quad (1)$$

Очевидно, это число способов совпадает с числом способов, с помощью которых можно разложить X шариков по ящикам так, чтобы N_1 шариков находилось в первом, N_2 шариков — во втором и т. д., причем расположение шариков в данном ящике не имеет значения; обозначим это число способов через W .

Заметим, что если бы при распределении шариков принималось во внимание и их расположение внутри данного ящика, полное число возможных распределений равнялось бы $X!$. В этом случае каждый ящик можно было бы представлять себе состоящим из набора ячеек и каждую перестановку шариков между этими ячейками следовало бы считать новым распределением. Начав раскладывать шарики, мы могли бы разместить первый из них X способами (здесь X — полное число доступных заполнению ячеек, совпадающее с числом шариков). Второй шарик можно было бы разместить $(X-1)$ способами, так как одна из ячеек уже занята; третий — $(X-2)$ способами и т. д. Полное число способов распределения X шариков по ящикам (если учитывать порядок их размещения внутри каждого ящика) равно, таким образом, произведению $X(X-1)(X-2) \dots = X!$. Однако нас интересует не это число, а величина W , при подсчете которой пренебрегается расположением шариков внутри

ящиков. Очевидно, в W входят не все возможные перестановки, так что эта величина заведомо меньше $X!$ Если, однако, мы умножим W на число способов, которыми можно распределить N_1 шариков в первом ящике, N_2 во втором и т. д., мы получим, очевидно, полное число всевозможных перестановок $X!$ Именно,

$$W N_1! N_2! \dots = X!,$$

или

$$W = \frac{X!}{\prod_j N_j!}, \quad (I. 2)$$

где $N_j!$ — число перестановок шариков в j -м ящике. Величина W дает число комплексов ансамбля при данном распределении.

Б. СТАТИСТИКА МАКСВЕЛЛА — БОЛЬЦМАНА

В статистике частиц все состояния частиц можно разделить на группы, причем группа j включает в себя состояния с энергиями $\epsilon_j \pm \Delta\epsilon$, где $\Delta\epsilon \ll \epsilon_j$. Мы хотим подсчитать полное число состояний системы из N частиц, причем N_1 частиц принадлежат первой группе, N_2 частиц — второй и т. д. В случае статистики Максвелла — Больцмана частицы являются различимыми и не существует ограничений на число частиц в каждой группе; обозначим искомое число комплексов W_{MB} .

Прежде всего подсчитаем число способов, которыми можно разместить N частиц по группам так, чтобы в группе j находилось N_j частиц. Рассуждая так же, как и в статистике ансамбля, имеем

$$\frac{N!}{\prod_j N_j!}. \quad (I. 3)$$

Существует, однако, различие между рассматриваемой задачей и соответствующей задачей для ансамбля. В статистике ансамбля все состояния в группе j являются тождественными. В данной задаче все состояния в группе j различны, хотя все они имеют очень близкие энергии. Здесь нет также ограничений на число частиц, которые могут попасть в любое из состояний в данной группе j . Следовательно, приведенное выше выражение (I. 3) следует умножить на число способов, которыми можно распределить N_j частиц между состояниями в каждой группе j . Если число этих состояний равно ω_j , то N_j частиц можно разместить по ним $\omega_j^{N_j}$ способами. Это следует из того, что первую частицу можно поместить в любое из ω_j состояний; то же верно и для второй частицы, так как в каждом состоянии может находиться любое число частиц. Продолжая этот процесс, приходим

к величине $\omega_j^{N_j}$ для числа размещений N_j частиц. Чтобы найти $W_{\text{МБ}}$, умножим (I.3) на $\omega_1^{N_1}, \omega_2^{N_2}, \dots$; в результате получим

$$W_{\text{МБ}} = N! \prod_j \frac{\omega_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (\text{I. 4})$$

В. СТАТИСТИКА ФЕРМИ — ДИРАКА

Как и раньше, нам следует найти число способов, которыми можно разместить N частиц по состояниям, разделенным на группы так, что в группе j находится N_j частиц с энергией $\varepsilon_j \pm \Delta\varepsilon$. Однако частицы теперь считаются неразличимыми и, кроме того, в каждом состоянии не может находиться более одной частицы.

Прежде всего рассмотрим число способов размещения N_j частиц по ω_j состояниям в группе j . Если бы частицы были различимыми, это число равнялось бы $\omega_j! / (\omega_j - N_j)!$, так как первую частицу можно разместить ω_j способами, вторую $(\omega_j - 1)$ способами и т. д., последнюю частицу можно разместить $(\omega_j - N_j + 1)$ способами; следовательно, в результате имеем

$$\omega_j (\omega_j - 1) (\omega_j - 2) \dots (\omega_j - N_j + 1) = \frac{\omega_j!}{(\omega_j - N_j)!}. \quad (\text{I. 5})$$

Поскольку, однако, частицы *неразличимы*, это выражение необходимо поправить для получения искомого числа. Для внесения соответствующей поправки следует разделить (I.5) на $N_j!$, так как это число перестановок неразличимых частиц не приводит к новому состоянию. Таким образом, число способов, которыми можно разместить N_j частиц в группе j в случае статистики Ферми — Дирака, равно

$$\frac{\omega_j!}{N_j! (\omega_j - N_j)!}. \quad (\text{I. 6})$$

Для получения полного числа комплексов для всех групп необходимо лишь взять произведение (I.6) по всем j . При этом можно не беспокоиться о перестановках частиц, принадлежащих различным группам, так как частицы неразличимы, а числа N_j фиксированы; следовательно, перестановка частиц, принадлежащих различным группам j , также не приводит к новым состояниям. Окончательно получаем число комплексов $W_{\text{ФД}}$ в виде

$$W_{\text{ФД}} = \prod_j \frac{\omega_j!}{N_j! (\omega_j - N_j)!}. \quad (\text{I. 7})$$

Г. СТАТИСТИКА БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

Мы хотим найти число способов, которыми можно разместить N частиц по состояниям, причем в каждой группе j с состояниями ω_j должно находиться N_j частиц. Частицы неразличимы,

и не существует никакого ограничения на число частиц, могущих занимать каждое состояние. Аналогично случаю статистики Ферми — Дирака можно вычислить число комплексов для каждой группы j и затем взять произведение этих чисел по всем j . Эта процедура оправдана ввиду неразличимости частиц.

Выберем какую-либо группу j . Каждое возможное распределение N_j частиц по ω_j состояниям можно схематически представить так:

$$\begin{array}{cccccccc} | 3, & 7 | 5 | \cdot | 1, & 2, & 9 | 23 | \dots \\ \omega_j = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6. \end{array}$$

Вертикальные линии отделяют состояния частиц, а числа показывают, какие именно частицы находятся в каждом состоянии. Указанное выше распределение соответствует случаю, когда в состоянии 1 находятся частицы 3 и 7, в состоянии 2 — частица 5, в состоянии 3 нет ни одной частицы, в состоянии 4 — частицы 1, 2 и 9, в состоянии 5 — частица 23 и т. д. Тогда ясно, что если бы частицы были различимы, число комплексов для группы j равнялось бы числу перестановок целых чисел от 1 до N_j и вертикальных линий, разделяющих состояния. Всего имеется ω_j вертикальных линий, но в нашей схеме первая из них должна сохраняться на фиксированном месте, так как любая частица должна находиться в одном из состояний. Таким образом, можно переставлять лишь $\omega_j - 1$ линий. Полное число перестановок $(N_j + \omega_j - 1)$ объектов (целых чисел и линий) между упорядоченными состояниями равно $(N_j + \omega_j - 1)!$. Оно превосходит число j -комплексов (расположений частиц по состояниям в группе j) по двум причинам. Во-первых, перестановка набора символов, состоящего из линии и следующих за ней целых чисел, с другим таким набором не изменяет состояния всей группы j . Всего имеется $\omega_j - 1$ таких наборов, так что следует разделить на число $(\omega_j - 1)!$. Во-вторых, перестановки N_j частиц друг с другом оставляют состояние без изменения ввиду неразличимости частиц; это означает, что нам необходимо разделить еще на $N_j!$. Таким образом, искомое число способов размещения N_j частиц по ω_j состояниям равно

$$\frac{(N_j + \omega_j - 1)!}{N_j! (\omega_j - 1)!}.$$

Беря произведение по всем j , находим число комплексов для случая статистики Бозе — Эйнштейна, т. е.

$$W_{\text{БЭ}} = \prod_j \frac{(N_j + \omega_j - 1)!}{N_j! (\omega_j - 1)!}. \quad (\text{I. 8})$$

Приложение II

МЕТОД НЕОПРЕДЕЛЕННЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ

Метод неопределенных множителей Лагранжа часто используется в физических задачах, когда требуется определить максимумы или минимумы некоторых функций при наличии дополнительных условий. В этом приложении дано краткое математическое описание метода неопределенных множителей Лагранжа без усложнений, связанных со статистической механикой.

Пусть дана известная функция F от переменных y_1, y_2 и т. д.

$$F = F(y_1, y_2, \dots). \quad (\text{II. 1})$$

Переменные y_1, y_2, \dots сами являются функциями набора параметров x_1, x_2, \dots , именно :

$$\begin{aligned} y_1 &= y_1(x_1, x_2, \dots), \\ y_2 &= y_2(x_1, x_2, \dots), \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{II. 2})$$

Найдем такие функции (II. 2), при которых величина F стационарна (имеет максимум или минимум)¹⁾. При нахождении этой зависимости величины x_1, x_2, \dots считаются заданными и фиксированными.

Чтобы величина $F(y_1, y_2, \dots)$ была стационарной, необходимо лишь, чтобы любая вариация F , возникающая в результате вариации y_1, y_2, \dots , равнялась нулю, т. е.

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial F}{\partial y_2} \delta y_2 + \dots = \sum_{i=1}^r \frac{\partial F}{\partial y_i} \delta y_i = 0, \quad (\text{II. 3})$$

где r — полное число величин y . Если все переменные y_i являются независимыми, каждый коэффициент при δy_i должен быть равен 0 в силу полной произвольности вариаций δy_i . Далее задача может считаться в принципе решенной — нам необходимо лишь положить все частные производные равными нулю. Мы, однако, больше интересуемся случаем, когда переменные y_i не являются полностью независимыми, а существуют

¹⁾ Например, в теории канонического ансамбля функция F соответствует $\ln W\{n_i\}$, функции y_1, y_2, \dots соответствуют n_1, n_2, \dots , а параметры x_1, x_2, \dots соответствуют E_1, E_2, \dots .

некоторые функции y_i и x_i , которые также должны быть стационарными. Пусть имеются две такие функции G_1 и G_2 :

$$G_1 = G_1(y_1, y_2, \dots | x_1, x_2, \dots), \quad (\text{II. 4})$$

$$G_2 = G_2(y_1, y_2, \dots | x_1, x_2, \dots); \quad (\text{II. 5})$$

вид этих функций известен, а их вариация по отношению к изменению всех y равна нулю, т. е.

$$\delta G_1 = \sum_{i=1}^r \frac{\partial G_1}{\partial y_i} \delta y_i = 0, \quad (\text{II. 6})$$

$$\delta G_2 = \sum_{i=1}^r \frac{\partial G_2}{\partial y_i} \delta y_i = 0. \quad (\text{II. 7})$$

Величины y_i не являются более независимыми в силу соотношений (II. 4) и (II. 5). Поскольку вариации G_1 и G_2 равны нулю, величины G_1 и G_2 являются постоянными и мы имеем два соотношения между величинами y_i . Однако отсутствие полной независимости можно учесть следующим образом. В силу уравнений (II. 6) и (II. 7) имеем

$$a_1 \delta G_1 = 0, \quad a_2 \delta G_2 = 0; \quad (\text{II. 8})$$

откуда, складывая (II. 8) с (II. 3), получаем

$$\delta F + a_1 \delta G_1 + a_2 \delta G_2 = 0, \quad (\text{II. 9})$$

причем уравнение (II. 9) справедливо при *любых* постоянных a_1 и a_2 . Это означает, что в соответствии с (II. 9) можно объединить уравнения (II. 3), (II. 6) и (II. 7), так что

$$\sum_{i=1}^r \left[\frac{\partial F}{\partial y_i} + a_1 \frac{\partial G_1}{\partial y_i} + a_2 \frac{\partial G_2}{\partial y_i} \right] \delta y_i = 0, \quad (\text{II. 10})$$

причем последнее уравнение справедливо при *любых* постоянных a_1 и a_2 . Выберем теперь эти величины так, чтобы удовлетворить системе уравнений

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y_1} \right)_0 + a_1 \left(\frac{\partial G_1}{\partial y_1} \right)_0 + a_2 \left(\frac{\partial G_2}{\partial y_1} \right)_0 = 0, \quad (\text{II. 11})$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y_2} \right)_0 + a_1 \left(\frac{\partial G_1}{\partial y_2} \right)_0 + a_2 \left(\frac{\partial G_2}{\partial y_2} \right)_0 = 0; \quad (\text{II. 12})$$

здесь производные вычисляются при значениях y_i , обеспечивающих стационарность F (минимум или максимум F). При таком подборе величин a_1 и a_2 первые два слагаемых в сумме

(II. 10) обращаются в нуль, а y_1 и y_2 становятся фиксированными. Уравнение (II. 10) принимает тогда вид

$$\sum_{i=3}^r \left[\frac{\partial F}{\partial y_i} + a_1 \frac{\partial G_1}{\partial y_i} + a_2 \frac{\partial G_2}{\partial y_i} \right] \delta y_i = 0; \quad (\text{II. 13})$$

разумеется, здесь производные вычисляются при значениях y_i , обеспечивающих стационарность F . Но теперь все оставшиеся y_i ($i \geq 3$) являются независимыми, а соответствующие δy_i — произвольными, так как имелось всего два условия, налагаемых на y_i и фиксирующих лишь две из переменных y_i . Это означает, что все коэффициенты при δy_i в (II. 13) должны обратиться в нуль, так что для всех i имеем

$$\frac{\partial F}{\partial y_i} + a_1 \frac{\partial G_1}{\partial y_i} + a_2 \frac{\partial G_2}{\partial y_i} = 0. \quad (\text{II. 14})$$

Последнее уравнение дает решение нашей задачи. Поскольку F , G_1 и G_2 являются заданными функциями величин y_i и поскольку G_1 и G_2 содержат параметры x_j , можно решить уравнение (II. 14), выразив y_i через x_j . В эти решения будут входить постоянные a_1 и a_2 , однако их можно далее исключить, подставляя решения $y_i = y_i(x_j, a_1, a_2)$ в (II. 4) и (II. 5), а затем определяя a_1 и a_2 . В физических применениях метода неопределенных множителей Лагранжа постоянные a_1 и a_2 имеют прямой физический смысл и обычно удерживаются явно в функциональной зависимости y_i .

Обобщение метода на случай произвольного числа дополнительных условий (с соответствующими постоянными a_1, a_2, a_3, \dots) является очевидным.

Приложение III

ПРИБЛИЖЕНИЕ СТИРЛИНГА

Приближение Стирлинга утверждает, что для больших положительных целых чисел N значение $\ln N!$ можно заменить

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \quad (\text{III. 1})$$

Это соотношение можно доказать, используя связь между суммой и интегралом. Поскольку $\ln x$ является монотонной возрастающей функцией x , имеем

$$\sum_{j=1}^N \ln j < \int_0^N \ln x \, dx < \sum_{j=1}^N \ln(j+1). \quad (\text{III. 2})$$

Неравенства (III. 2) можно сделать еще более очевидными, изображая графически функцию $\ln x$ и сравнивая суммируемые площади при единичных ступенчатых разбиениях в суммах (III. 2). Из (III. 2) следует

$$\int_0^{N-1} \ln x \, dx < \sum_{j=1}^N \ln j < \int_0^N \ln x \, dx. \quad (\text{III. 3})$$

Вычисляя интегралы и учитывая, что средняя сумма равна $\ln N!$, получаем

$$(N-1)[\ln(N-1) - 1] < \ln N! < N[\ln N - 1]. \quad (\text{III. 4})$$

При больших N

$$\ln(N-1) = \ln N \left(1 - \frac{1}{N}\right) = \ln N + \ln\left(1 - \frac{1}{N}\right),$$

так что крайние члены неравенства (III. 4) различаются на величину порядка $\ln N$, и

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N), \quad (\text{III. 5})$$

где $O(\ln N)$ представляет член порядка $\ln N$. Таким образом, для больших N мы приходим к приближенному равенству (III. 1).

Следующая таблица показывает, что приближение Стирлинга оказывается достаточно хорошим и для весьма малых значений N .

N	$\ln N!$	$N \ln N - N$
50	148	146
100	363	360
200	864	860
300	1415	1411
400	2000	1997
500	2611	2607
600	3242	3238

Приложение IV

СУММЫ И ИНТЕГРАЛЫ

В этом приложении мы приводим значения некоторых сумм и интегралов, полезных в статистической механике:

$$S_1 \equiv \sum_{j=0}^{\infty} x^j = \frac{1}{1-x}, \quad x < 1, \quad (\text{IV. 1})$$

$$S_2 \equiv \sum_{j=0}^{\infty} jx^j = \frac{x}{(1-x)^2}, \quad x < 1, \quad (\text{IV. 2})$$

$$S_3 \equiv \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j-1}}{j^2} = \frac{\pi^2}{12}, \quad (\text{IV. 3})$$

$$S_4 \equiv \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^2} = \frac{\pi^2}{6}, \quad (\text{IV. 4})$$

$$S_5 \equiv \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^4} = \frac{\pi^4}{90}. \quad (\text{IV. 5})$$

Для доказательства (IV. 1) рассмотрим частичные суммы

$$S_1(n) \equiv \sum_{j=0}^n x^j = 1 + x + x^2 + \dots + x^n; \quad (\text{IV. 6})$$

умножив на x , получим

$$xS_1(n) = x \sum_{j=0}^n x^j = x + x^2 + x^3 + \dots + x^{n+1}. \quad (\text{IV. 7})$$

Вычтем далее (IV. 7) из (IV. 6) и определим $S_1(n)$. Тогда имеем

$$S_1(n) = \sum_{j=0}^n x^j = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}; \quad (\text{IV. 8})$$

переходя к пределу $n \rightarrow \infty$ и учитывая, что $x < 1$, находим (IV. 1).

Для получения (IV.2) продифференцируем (IV.1) по x :

$$\frac{dS_1}{dx} = \sum_{j=0}^{\infty} jx^{j-1} = \frac{1}{(1-x)^2}, \quad (\text{IV.9})$$

откуда непосредственно следует (IV.2).

Формулы (IV.3) и (IV.4) можно найти, разлагая функцию $f(x) = x^2$ в ряд Фурье на интервале $-\pi \leq x \leq \pi$; имеем

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \cos jx. \quad (\text{IV.10})$$

Полагая $x = 0$ в (IV.10), получаем (IV.3), а полагая $x = \pi$, находим (IV.4).

Аналогичную процедуру можно выполнить и для (IV.5). Разлагая $f(x) = x^4$ в ряд Фурье, имеем

$$x^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} \cos jx - 48 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^4} \cos jx. \quad (\text{IV.11})$$

Полагая $x = \pi$, из (IV.11) получаем

$$\pi^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^2} - 48 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^4}. \quad (\text{IV.12})$$

Заменяя далее первую сумму в правой части величиной $\pi^2/6$ согласно (IV.4) и определяя вторую сумму, приходим к (IV.5).

Докажем теперь следующие равенства:

$$A_1 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}, \quad (\text{IV.13})$$

$$A_2 \equiv \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}, \quad (\text{IV.14})$$

$$A_3 \equiv \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-ax} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}, \quad (\text{IV.15})$$

$$A_4 \equiv \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-ax} dx = \frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}, \quad (\text{IV.16})$$

$$A_5 \equiv \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-jx} dx = \frac{(2n)!}{j^{2n+1}} \quad (n, j \text{ — положительные целые числа}). \quad (\text{IV.17})$$

Формулу (IV. 13) можно получить следующим образом. Сначала произведем замену переменных $u \equiv x\sqrt{a}$; тогда

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du, \quad (\text{IV. 18})$$

или, возводя в квадрат, имеем

$$A_1^2 = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(u^2+v^2)} du dv. \quad (\text{IV. 19})$$

Перейдем к полярным координатам

$$r^2 \equiv u^2 + v^2, \quad du dv = 2\pi r dr$$

и преобразуем (IV. 19) к виду

$$A_1^2 = \frac{2\pi}{a} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr. \quad (\text{IV. 20})$$

Полагая далее $y \equiv r^2$, имеем

$$A_1^2 = \frac{\pi}{a} \int_0^{\infty} e^{-y} dy = \frac{\pi}{a}, \quad (\text{IV. 21})$$

откуда сразу вытекает (IV. 13).

Формулу (IV. 14) легко получить из (IV. 13), дифференцируя по a :

$$\frac{dA_1}{da} = - \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}. \quad (\text{IV. 22})$$

Это и есть формула (IV. 14), так как подынтегральное выражение является четной функцией.

Чтобы доказать (IV. 15), сделаем замену переменной $u \equiv x^{1/2}$, тогда найдем

$$A_3 = 2 \int_0^{\infty} u^2 e^{-au^2} du; \quad (\text{IV. 23})$$

сравнивая (IV. 23) с (IV. 14), убеждаемся в правильности (IV. 15).

Дифференцируя (IV. 15), имеем

$$\frac{dA_3}{da} = - \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-ax} dx = -\frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{a^5} \right)^{1/2}, \quad (\text{IV. 24})$$

что доказывает (IV. 16).

Доказательство равенства (IV. 17) начинается с замены переменной $y = jx$, так что

$$A_5 = \frac{1}{j^{2n+1}} \int_0^{\infty} y^{2n} e^{-y} dy; \quad (IV. 25)$$

интегрируя далее по частям, имеем

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} y^{2n} e^{-y} dy &= -y^{2n} e^{-y} \Big|_0^{\infty} + 2n \int_0^{\infty} y^{2n-1} e^{-y} dy = \\ &= 2n \int_0^{\infty} y^{2n-1} e^{-y} dy = 2n(2n-1) \int_0^{\infty} y^{2n-2} e^{-y} dy = \\ &= (2n)! \int_0^{\infty} e^{-y} dy = (2n)!. \end{aligned}$$

Подставляя последний результат в (IV. 25), получаем (IV. 17).

В теории кристаллов Дебая рассматриваются два интеграла:

$$A_6 \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (IV. 26)$$

$$A_7 \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2} = \frac{4\pi^4}{15}. \quad (IV. 27)$$

Уравнение (IV. 26) можно найти с помощью разложения в ряд

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots, \quad (IV. 28)$$

так что

$$A_6 = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx. \quad (IV. 29)$$

Положим далее $y = nx$; следовательно, (IV. 29) можно записать в виде

$$A_6 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy. \quad (IV. 30)$$

Вычислим интеграл с помощью интегрирования по частям:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy &= -y^3 e^{-y} \Big|_0^{\infty} + 3 \int_0^{\infty} y^2 e^{-y} dy = \\ &= 3 \int_0^{\infty} y^2 e^{-y} dy = 6 \int_0^{\infty} y e^{-y} dy = 6 \int_0^{\infty} e^{-y} dy = 6; \end{aligned}$$

тогда (IV.30) примет вид

$$A_6 = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}. \quad (\text{IV.31})$$

Сумму в (IV.31) мы оценили ранее в (IV.5); используя этот результат в (IV.31), получаем (IV.26).

Интеграл (IV.27) можно вычислить с помощью интегрирования (IV.26) по частям, именно:

$$\begin{aligned} \frac{\pi^4}{15} &= \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{x^4}{4(e^x - 1)} \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \\ &= \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx, \end{aligned}$$

что легко сводится к (IV.27).

Приложение V

ФЕРМИЕВСКИЕ ИНТЕГРАЛЫ

Пусть $g(\varepsilon)$ — монотонно возрастающая функция ε , причем значение ее равно 0 при $\varepsilon = 0$, а $f(\varepsilon)$ — функция Ферми, имеющая вид

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}; \quad (\text{V. 1})$$

тогда фермиевский интеграл определяется следующим образом:

$$I = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{V. 2a})$$

или

$$I = - \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (\text{V. 2б})$$

Уравнение (V.2б) получается из (V.2a) интегрированием по частям; функция $F(\varepsilon)$ определяется формулой

$$F(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(x) dx. \quad (\text{V. 3})$$

Поскольку производная $\partial f / \partial \varepsilon$ практически равна нулю всюду, кроме окрестности $\varepsilon = \mu$, можно получить быстро сходящееся степенное разложение для I , разлагая $F(\varepsilon)$ в ряд Тейлора вблизи μ :

$$F(\varepsilon) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} (\varepsilon - \mu)^r F_r(\mu); \quad (\text{V. 4})$$

здесь $F_r(\mu)$ — производная r -го порядка от $F(\varepsilon)$, вычисленная при $\varepsilon = \mu$, т. е.

$$F_r(\mu) = \left(\frac{d^r F}{d\varepsilon^r} \right)_{\varepsilon = \mu}. \quad (\text{V. 5})$$

Выражение (V.2) можно записать теперь в виде

$$I = - \sum_{r=0}^{\infty} \frac{F_r(\mu)}{r!} I_r, \quad (\text{V. 6})$$

где I_r определяется равенством

$$I_r = \int_0^{\infty} (\varepsilon - \mu)^r \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (\text{V. 7})$$

Рассмотрим этот интеграл подробнее. По определению фермиевской функции ее производная равна

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = - \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}{kT [1 + e^{(\varepsilon - \mu)/kT}]^2}.$$

Введем переменную z :

$$z = \frac{(\varepsilon - \mu)}{kT}, \quad (\text{V. 8})$$

тогда

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = - \frac{e^z}{kT (1 + e^z)^2} \quad (\text{V. 9})$$

и (V. 7) принимает вид

$$I_r = - (kT)^r \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{z^r e^z}{(1 + e^z)^2} dz. \quad (\text{V. 10})$$

Заметим прежде всего, что для всех разумных температур μ/kT велико, и поскольку подынтегральное выражение в (V. 10) заметно отличается от нуля лишь вблизи $z = 0$, нижний предел можно заменить на $-\infty$ практически без потери точности. Заметим далее, что при нечетном r подынтегральное выражение в (V. 10) является антисимметричным, а при четном r — симметричным. Это действительно так, поскольку производная функции Ферми, как нетрудно убедиться, симметрична по z ,

$$\frac{e^z}{(1 + e^z)^2} = \frac{e^{-z}}{(1 + e^{-z})^2}. \quad (\text{V. 11})$$

Последнее означает, что все интегралы I_r обращаются в нуль при нечетном r , тогда как при четном $r = 2n$ (n — любое целое число) их можно записать в виде

$$\begin{aligned} I_{2n} &= - (kT)^{2n} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^{2n} e^z}{(1 + e^z)^2} dz, \\ I_{2n} &= - 2 (kT)^{2n} \int_0^{\infty} \frac{z^{2n} e^z}{(1 + e^z)^2} dz, \\ I_{2n} &= - 2 (kT)^{2n} \int_0^{\infty} \frac{z^{2n} e^{-z}}{(1 + e^{-z})^2} dz. \end{aligned} \quad (\text{V. 12})$$

Интеграл в последнем из равенств (V. 12) можно связать с уже известными функциями, разлагая знаменатель и интегрируя почленно. Согласно биномиальной теореме

$$(1 + e^{-z})^{-2} = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j e^{-(j-1)z}, \quad (\text{V. 13})$$

так что (V. 12) принимает вид

$$I_{2n} = -2(kT)^{2n} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} j \int_0^{\infty} z^{2n} e^{-jz} dz. \quad (\text{V. 14})$$

Интегралы в (V. 14) имеют стандартный вид (IV. 17)

$$\int_0^{\infty} z^{2n} e^{-jz} dz = \frac{(2n)!}{j^{2n+1}}, \quad (\text{V. 15})$$

поэтому (V. 14) сводится к искомой форме

$$I_{2n} = -2(kT)^{2n} (2n)! \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j-1}}{j^{2n}}; \quad (\text{V. 16})$$

суммы в (V. 16) можно вычислить без труда. При $n = 1$ сумма вычислена в приложении IV [формула (IV. 3)] и имеет значение $\pi^2/12$. Подставляя это выражение в (V. 16) при $n = 1$, имеем

$$I_2 = -\frac{1}{3} (\pi kT)^2. \quad (\text{V. 17})$$

Таким образом, можно записать (V. 6) приближенно с учетом членов $r = 0$ и $r = 2$ в виде

$$I = -F_0(\mu)I_0 + F_2(\mu) \frac{(\pi kT)^2}{6}. \quad (\text{V. 18})$$

Как правило, эта запись является достаточно точной. Более общий вид можно получить, учитывая, что суммы в (V. 16) тесно связаны с дзета-функцией Римана, хорошо изученной и протабулированной. Именно, имеем

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j-1}}{j^{2n}} = \zeta(2n) (1 - 2^{1-2n}). \quad (\text{V. 19})$$

При целых значениях аргумента, которые только и интересуют нас, дзета-функция $\zeta(2n)$ принимает значение

$$\zeta(2n) = 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} |B_{2n}|, \quad (\text{V. 20})$$

где B_n — числа Бернулли; первые четыре из них имеют следующие значения:

$$B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \quad B_6 = 0,02381, \quad B_8 = -\frac{1}{30}. \quad (\text{V. 21})$$

Подставляя (V. 19) и (V. 20) в (V. 16), имеем

$$I_{2n} = -(2\pi kT)^{2n} |B_{2n}| (1 - 2^{1-2n}). \quad (\text{V. 22})$$

Вернемся теперь к формуле (V. 6). Мы нашли, что при нечетных значениях r величины I_r равны нулю, поэтому в формулу следует подставить I_{2n} из (V. 22). Выделяя первый член в разложении (V. 6), находим

$$I = -F_0(\mu) \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} F_{2n}(\mu) (2\pi kT)^{2n} B_{2n} (1 - 2^{1-2n}), \quad (\text{V. 23})$$

или, учитывая, что

$$\int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = f(\varepsilon) \Big|_0^\infty = -1,$$

имеем

$$I = F_0(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} F_{2n}(\mu) (2\pi kT)^{2n} B_{2n} (1 - 2^{1-2n}). \quad (\text{V. 24})$$

Величина $F_0(\mu)$ — значение $F(\varepsilon)$ при $\varepsilon = \mu$; мы пришли к искомому выражению. Оно представляет фермиевский интеграл в виде суммы, причем первый член значительно превосходит все остальные, а второй член представляет собой быстро сходящийся ряд. Вообще говоря, обычно достаточно удерживать лишь один или два члена из этого ряда. Поэтому запишем (V. 24) в виде

$$I = F_0(\mu) + \frac{(2\pi kT)^2}{24} F_2(\mu) + 1,22 \cdot 10^{-3} (2\pi kT)^4 F_4(\mu), \quad (\text{V. 25})$$

причем даже это приближение превышает обычно требуемую точность; как правило, почти всегда достаточно ограничиться первыми двумя членами.

Приложение VI

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ПЕРЕХОДЫ ТИПА ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК

В модели Изинга для ферромагнитного кристалла каждому узлу решетки приписывается электронный спин. Спин может принимать одно из двух значений $+1$ или -1 , и энергия ферромагнетика записывается в виде

$$E\{S_i\} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j, \quad (\text{VI. 1})$$

где S_i и S_j принимают значения ± 1 , $E\{S_i\}$ является энергией кристалла при данном распределении спинов в решетке, J — постоянная величина (обменный интеграл). Суммирование проводится по всем парам ближайших соседей в кристалле. Уравнение (VI. 1) утверждает, что ближайшие соседи с параллельными спинами имеют энергию взаимодействия $-J$, тогда как с антипараллельными $+J$; это означает, что параллельная конфигурация энергетически более выгодна.

Задача статистической механики заключается в определении термодинамического состояния системы, энергия которой дается выражением (VI. 1), а также в определении спонтанной намагниченности.

Пусть

- N — полное число атомов (узлов решетки) в кристалле,
- N_+ — число узлов со спином вверх,
- N_- — число узлов со спином вниз.

Очевидно,

$$N = N_+ + N_-. \quad (\text{VI. 2})$$

Спонтанная намагниченность M определяется как превышение числа спинов, направленных вверх,

$$M = N_+ - N_-,$$

или

$$\frac{M}{N} = \frac{N_+ - N_-}{N}. \quad (\text{VI. 3})$$

Выражение (VI. 1) формально совпадает с (4.20) из гл. 5 с точностью до постоянного слагаемого, которое можно исключить, определив должным образом начальное состояние. Таким образом, статистическая механика системы, описываемой урав-

нением (VI.1), совпадает с соответствующими выводами теории 50%-ного бинарного упорядочивающегося сплава AB . Остается лишь уточнить роль спонтанной намагниченности. Если считать, что N_+ соответствует числу узлов занятых «правильно» (атомы типа A в узлах α , атомы типа B в узлах β), а N_- — числу узлов, занятых неправильно (атомы типа A в узлах β , атомы типа B в узлах α), то отношение M/N соответствует параметру дальнего порядка R . Это можно видеть, переходя в гл. 5 от (5.3) к (5.4); объединяя эти формулы, имеем

$$R = \frac{(N_{A\alpha} + N_{B\beta})}{N} - \frac{(N_{A\beta} + N_{B\alpha})}{N}. \quad (\text{VI. 4})$$

Отсюда заключаем, что теорию модели Изинга для ферромагнетизма можно получить прямо из теории бинарного упорядочивающегося сплава AB с помощью следующих замен:

$$\begin{aligned} \frac{v}{2} &\rightarrow J, & R &\rightarrow M/N, \\ N_{A\alpha} + N_{B\beta} &\rightarrow N_+, & N_{A\beta} + N_{B\alpha} &\rightarrow N_-. \end{aligned}$$

Разумеется, необходимо переопределить начало отсчета энергий, положив $Qv_{AB}/2 = 0$ в формуле (4.20) из гл. 5.

Приложение VII

ФУНКЦИИ ЭЙНШТЕЙНА

$$E(x) = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2}$$

x	$1/x$	$E(x)$	x	$1/x$	$E(x)$
0,05	20,000000	0,999792	1,75	0,571429	0,779584
0,10	10,000000	0,999167	1,80	0,555556	0,768693
0,15	6,666667	0,998127	1,85	0,540541	0,757684
0,20	5,000000	0,996673	1,90	0,526316	0,746568
0,25	4,000000	0,994808	1,95	0,512821	0,735356
0,30	3,333333	0,992534	2,00	0,500000	0,724062
0,35	2,857143	0,989854	2,05	0,487805	0,712694
0,40	2,500000	0,986773	2,10	0,476190	0,701266
0,45	2,222222	0,983294	2,15	0,465116	0,689787
0,50	2,000000	0,979425	2,20	0,454545	0,678269
0,55	1,818182	0,975168	2,25	0,444444	0,666721
0,60	1,666667	0,970532	2,30	0,434783	0,655154
0,65	1,538462	0,965523	2,35	0,425532	0,643578
0,70	1,428571	0,960148	2,40	0,416667	0,632002
0,75	1,333333	0,954415	2,45	0,408163	0,620347
0,80	1,250000	0,948331	2,50	0,400000	0,608890
0,85	1,176471	0,941906	2,55	0,392157	0,597372
0,90	1,111111	0,935148	2,60	0,384615	0,585890
0,95	1,052632	0,928068	2,65	0,377358	0,574452
1,00	1,000000	0,920674	2,70	0,370370	0,563068
1,05	0,952381	0,912976	2,75	0,363636	0,551743
1,10	0,909091	0,904986	2,80	0,357143	0,540486
1,15	0,869565	0,896714	2,85	0,350877	0,529304
1,20	0,833333	0,888170	2,90	0,344828	0,518203
1,25	0,800000	0,879366	2,95	0,338983	0,507189
1,30	0,769231	0,870314	3,00	0,333333	0,496269
1,35	0,740741	0,861024	3,05	0,327869	0,485448
1,40	0,714286	0,851509	3,10	0,322581	0,474732
1,45	0,689655	0,841780	3,15	0,317460	0,464125
1,50	0,666667	0,831849	3,20	0,312500	0,453633
1,55	0,645161	0,821728	3,25	0,307692	0,443260
1,60	0,625000	0,811429	3,30	0,303030	0,433010
1,65	0,606061	0,800964	3,35	0,298507	0,422887
1,70	0,588235	0,790345	3,40	0,294118	0,412894

Продолжение

x	$1/x$	$E(x)$	x	$1/x$	$E(x)$
3,45	0,289855	0,403036	5,95	0,168067	0,092736
3,50	0,285714	0,393313	6,00	0,166667	0,089679
3,55	0,281690	0,383731	6,05	0,165289	0,086712
3,60	0,277778	0,374290	6,10	0,163934	0,083833
3,65	0,273973	0,364993	6,15	0,162602	0,081039
3,70	0,270270	0,355843	6,20	0,161290	0,078329
3,75	0,266667	0,346840	6,25	0,160000	0,075700
3,80	0,263158	0,337987	6,30	0,158730	0,073151
3,85	0,259740	0,329284	6,35	0,157480	0,070680
3,90	0,256410	0,320733	6,40	0,156250	0,068284
3,95	0,253165	0,312333	6,45	0,155039	0,065962
4,00	0,250000	0,304087	6,50	0,153846	0,063712
4,05	0,246914	0,295995	6,55	0,152672	0,061531
4,10	0,243902	0,288055	6,60	0,151515	0,059419
4,15	0,240964	0,280270	6,65	0,150376	0,057373
4,20	0,238095	0,272637	6,70	0,149254	0,055392
4,25	0,235294	0,265158	6,75	0,148148	0,053473
4,30	0,232558	0,257832	6,80	0,147059	0,051616
4,35	0,229885	0,250658	6,85	0,145985	0,049818
4,40	0,227273	0,243635	6,90	0,144928	0,048078
4,45	0,224719	0,236763	6,95	0,143885	0,046393
4,50	0,222222	0,230040	7,00	0,142857	0,044764
4,55	0,219780	0,223465	7,05	0,141844	0,043187
4,60	0,217391	0,217038	7,10	0,140845	0,041662
4,65	0,215054	0,210757	7,15	0,139860	0,040187
4,70	0,212766	0,204620	7,20	0,138889	0,038761
4,75	0,210526	0,198626	7,25	0,137931	0,037382
4,80	0,208333	0,192773	7,30	0,136986	0,036048
4,85	0,206186	0,187060	7,35	0,136054	0,034759
4,90	0,204082	0,181485	7,40	0,135135	0,033513
4,95	0,202020	0,176046	7,45	0,134228	0,032309
5,00	0,200000	0,170742	7,50	0,133333	0,031145
5,05	0,198029	0,165570	7,55	0,132450	0,030021
5,10	0,196078	0,160528	7,60	0,131579	0,028935
5,15	0,194175	0,155614	7,65	0,130719	0,027886
5,20	0,192308	0,150827	7,70	0,129870	0,026872
5,25	0,190476	0,146165	7,75	0,129032	0,025894
5,30	0,188679	0,141624	7,80	0,128205	0,024949
5,35	0,186916	0,137204	7,85	0,127389	0,024036
5,40	0,185185	0,132901	7,90	0,126582	0,023155
5,45	0,183486	0,128715	7,95	0,125786	0,022305
5,50	0,181818	0,124642	8,00	0,125000	0,021484
5,55	0,180180	0,120680	8,05	0,124224	0,020692
5,60	0,178571	0,116827	8,10	0,123457	0,019927
5,65	0,176991	0,113082	8,15	0,122699	0,019190
5,70	0,175439	0,109442	8,20	0,121951	0,018478
5,75	0,173913	0,105904	8,25	0,121212	0,017791
5,80	0,172414	0,102466	8,30	0,120482	0,017129
5,85	0,170940	0,099127	8,35	0,119760	0,016490
5,90	0,169492	0,095885	8,40	0,119048	0,015874

Продолжение

x	$1/x$	$E(x)$	x	$1/x$	$E(x)$
8,45	0,118343	0,015280	10,95	0,091324	0,002105
8,50	0,117647	0,014707	11,00	0,090909	0,002021
8,55	0,116959	0,014154	11,05	0,090498	0,001940
8,60	0,116279	0,013621	11,10	0,090090	0,001862
8,65	0,115607	0,013108	11,15	0,089686	0,001787
8,70	0,114943	0,012613	11,20	0,089286	0,001715
8,75	0,114286	0,012136	11,25	0,088889	0,001646
8,80	0,113636	0,011676	11,30	0,088496	0,001580
8,85	0,112994	0,011233	11,35	0,088106	0,001516
8,90	0,112360	0,010806	11,40	0,087719	0,001455
8,95	0,111732	0,010395	11,45	0,087336	0,001396
9,00	0,111111	0,009999	11,50	0,086957	0,001340
9,05	0,110497	0,009617	11,55	0,086580	0,001285
9,10	0,109890	0,009249	11,60	0,086207	0,001233
9,15	0,109290	0,008895	11,65	0,085837	0,001183
9,20	0,108696	0,008554	11,70	0,085470	0,001135
9,25	0,108108	0,008225	11,75	0,085106	0,001089
9,30	0,107527	0,007909	11,80	0,084746	0,001045
9,35	0,106952	0,007604	11,85	0,084388	0,001002
9,40	0,106383	0,007311	11,90	0,084034	0,000962
9,45	0,105820	0,007028	11,95	0,083682	0,000922
9,50	0,105263	0,006756	12,00	0,083333	0,000885
9,55	0,104712	0,006495	12,05	0,082988	0,000849
9,60	0,104167	0,006243	12,10	0,082645	0,000814
9,65	0,103627	0,006000	12,15	0,082305	0,000781
9,70	0,103093	0,005767	12,20	0,081967	0,000749
9,75	0,102564	0,005542	12,25	0,081633	0,000718
9,80	0,102041	0,005326	12,30	0,081301	0,000689
9,85	0,101523	0,005118	12,35	0,080972	0,000660
9,90	0,101010	0,004918	12,40	0,080645	0,000633
9,95	0,100503	0,004726	12,45	0,080321	0,000607
10,00	0,100000	0,004540	12,50	0,080000	0,000582
10,05	0,099502	0,004362	12,55	0,079681	0,000558
10,10	0,099010	0,004191	12,60	0,079365	0,000535
10,15	0,098522	0,004026	12,65	0,079051	0,000513
10,20	0,098039	0,003867	12,70	0,078740	0,000492
10,25	0,097561	0,003715	12,75	0,078431	0,000472
10,30	0,097087	0,003568	12,80	0,078125	0,000452
10,35	0,096618	0,003427	12,85	0,077821	0,000434
10,40	0,096154	0,003292	12,90	0,077519	0,000416
10,45	0,095694	0,003161	12,95	0,077220	0,000398
10,50	0,095238	0,003036	13,00	0,076923	0,000382
10,55	0,094787	0,002916	13,05	0,076628	0,000366
10,60	0,094340	0,002800	13,10	0,076336	0,000351
10,65	0,093897	0,002688	13,15	0,076046	0,000336
10,70	0,093458	0,002581	13,20	0,075758	0,000322
10,75	0,093023	0,002478	13,25	0,075472	0,000309
10,80	0,092593	0,002379	13,30	0,075188	0,000296
10,85	0,092166	0,002284	13,35	0,074906	0,000284
10,90	0,091743	0,002193	13,40	0,074627	0,000272

Продолжение

x	$1/x$	$E(x)$	x	$1/x$	$E(x)$
13,45	0,074349	0,000261	14,60	0,068493	0,000097
13,50	0,074074	0,000250	14,65	0,068259	0,000093
13,55	0,073801	0,000239	14,70	0,068027	0,000089
13,60	0,073529	0,000229	14,75	0,067797	0,000085
13,65	0,073260	0,000220	14,80	0,067568	0,000082
13,70	0,072993	0,000211	14,85	0,067340	0,000078
13,75	0,072727	0,000202	14,90	0,067114	0,000075
13,80	0,072464	0,000193	14,95	0,066890	0,000072
13,85	0,072202	0,000185	15,00	0,066667	0,000069
13,90	0,071942	0,000178	15,05	0,066445	0,000066
13,95	0,071685	0,000170	15,10	0,066225	0,000063
14,00	0,071429	0,000163	15,15	0,066007	0,000060
14,05	0,071174	0,000156	15,20	0,065789	0,000058
14,10	0,070922	0,000150	15,25	0,065574	0,000055
14,15	0,070671	0,000143	15,30	0,065359	0,000053
14,20	0,070423	0,000137	15,35	0,065147	0,000051
14,25	0,070175	0,000132	15,40	0,064935	0,000049
14,30	0,069930	0,000126	15,45	0,064725	0,000047
14,35	0,069686	0,000121	15,50	0,064516	0,000045
14,40	0,069444	0,000116	15,55	0,064309	0,000043
14,45	0,069204	0,000111	15,60	0,064103	0,000041
14,50	0,068966	0,000106	15,65	0,063898	0,000039
14,55	0,068729	0,000102	15,70	0,063694	0,000037

Приложение VIII

ДЕБАЕВСКИЕ ФУНКЦИИ ЭНЕРГИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

$$D_E(x_D) = \frac{3}{x_D^4} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2}$$

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
0,050	20,000000	19,627500	0,999875
0,100	10,000000	9,629999	0,999500
0,150	6,666667	6,299165	0,998876
0,200	5,000000	4,634995	0,998003
0,250	4,000000	3,637491	0,996882
0,300	3,333333	2,973317	0,995514
0,350	2,857143	2,499617	0,993902
0,400	2,500000	2,144962	0,992045
0,450	2,222222	1,869668	0,989948
0,500	2,000000	1,649926	0,987611
0,550	1,818182	1,470583	0,985037
0,600	1,666667	1,321539	0,982229
0,650	1,538462	1,195799	0,979190
0,700	1,428571	1,088369	0,975922
0,750	1,333333	0,995585	0,972430
0,800	1,250000	0,914699	0,968717
0,850	1,176471	0,843610	0,964787
0,900	1,111111	0,780684	0,960643
0,950	1,052632	0,724630	0,956290
1,000	1,000000	0,674416	0,951732
1,050	0,952381	0,629206	0,946974
1,100	0,909091	0,588316	0,942020
1,150	0,869565	0,551182	0,936875
1,200	0,833333	0,517331	0,931545
1,250	0,800000	0,486370	0,926033
1,300	0,769231	0,457963	0,920346
1,350	0,740741	0,431824	0,914489

Продолжение

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
1,400	0,714286	0,407709	0,908467
1,450	0,689655	0,385408	0,902286
1,500	0,666667	0,364738	0,895950
1,550	0,645161	0,345539	0,889467
1,600	0,625000	0,327672	0,882842
1,650	0,606061	0,311014	0,876079
1,700	0,588235	0,295459	0,869186
1,750	0,571429	0,280909	0,862168
1,800	0,555556	0,267280	0,855031
1,850	0,540541	0,254495	0,847780
1,900	0,526316	0,242487	0,840423
1,950	0,512821	0,231195	0,832963
2,000	0,500000	0,220564	0,825408
2,050	0,487805	0,210544	0,817763
2,100	0,476190	0,201091	0,810034
2,150	0,465116	0,192163	0,802227
2,200	0,454545	0,183724	0,794347
2,250	0,444444	0,175741	0,786400
2,300	0,434783	0,168181	0,778391
2,350	0,425532	0,161017	0,770327
2,400	0,416667	0,154224	0,762212
2,450	0,408163	0,147777	0,754053
2,500	0,400000	0,141654	0,745853
2,550	0,392157	0,135837	0,737619
2,600	0,384615	0,130305	0,729355
2,650	0,377358	0,125042	0,721067
2,700	0,370370	0,120032	0,712759
2,750	0,363636	0,115260	0,704436
2,800	0,357143	0,110713	0,696103
2,850	0,350877	0,106377	0,687764
2,900	0,344828	0,102241	0,679424
2,950	0,338983	0,098295	0,671088
3,000	0,333333	0,094527	0,662758
3,050	0,327869	0,090928	0,654440
3,100	0,322581	0,087489	0,646137
3,150	0,317460	0,084201	0,637854
3,200	0,312500	0,081058	0,629593
3,250	0,307692	0,078051	0,621359
3,300	0,303030	0,075173	0,613154
3,350	0,298507	0,072418	0,604983
3,400	0,294118	0,069780	0,596848
3,450	0,289855	0,067253	0,588753
3,500	0,285714	0,064832	0,580700
3,550	0,281690	0,062511	0,572692
3,600	0,277778	0,060286	0,564732
3,650	0,273973	0,058152	0,556823
3,700	0,270270	0,056105	0,548966
3,750	0,266667	0,054141	0,541165
3,800	0,263158	0,052255	0,533421
3,850	0,259740	0,050446	0,525736

Продолжение

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
3,900	0,256410	0,048707	0,518113
3,950	0,253165	0,047038	0,510554
4,000	0,250000	0,045434	0,503059
4,050	0,246914	0,043893	0,495631
4,100	0,243902	0,042412	0,488272
4,150	0,240964	0,040988	0,480982
4,200	0,238095	0,039618	0,473763
4,250	0,235294	0,038301	0,466616
4,300	0,232558	0,037034	0,459543
4,350	0,229885	0,035815	0,452544
4,400	0,227273	0,034642	0,445620
4,450	0,224719	0,033513	0,438772
4,500	0,222222	0,032425	0,432002
4,550	0,219780	0,031379	0,425308
4,600	0,217391	0,030371	0,418693
4,650	0,215054	0,029399	0,412157
4,700	0,212766	0,028464	0,405700
4,750	0,210526	0,027562	0,399322
4,800	0,208333	0,026694	0,393024
4,850	0,206186	0,025856	0,386807
4,900	0,204082	0,025049	0,380669
4,950	0,202020	0,024270	0,374612
5,000	0,200000	0,023519	0,368635
5,050	0,198020	0,022795	0,362738
5,100	0,196078	0,022097	0,356922
5,150	0,194175	0,021423	0,351186
5,200	0,192308	0,020772	0,345529
5,250	0,190476	0,020145	0,339953
5,300	0,188679	0,019539	0,334456
5,350	0,186916	0,018954	0,329038
5,400	0,185185	0,018389	0,323698
5,450	0,183486	0,017843	0,318438
5,500	0,181818	0,017317	0,313255
5,550	0,180180	0,016808	0,308149
5,600	0,178571	0,016316	0,303121
5,650	0,176991	0,015841	0,298169
5,700	0,175439	0,015382	0,293293
5,750	0,173913	0,014938	0,288493
5,800	0,172414	0,014509	0,283767
5,850	0,170940	0,014094	0,279115
5,900	0,169492	0,013693	0,274536
5,950	0,168067	0,013305	0,270031
6,000	0,166667	0,012930	0,265597
6,050	0,165289	0,012567	0,261234
6,100	0,163934	0,012216	0,256943
6,150	0,162602	0,011877	0,252721
6,200	0,161290	0,011548	0,248568
6,250	0,160000	0,011230	0,244483
6,300	0,158730	0,010922	0,240466
6,350	0,157480	0,010624	0,236515

Продолжение

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
6,400	0,156250	0,010335	0,232631
6,450	0,155039	0,010056	0,228811
6,500	0,153846	0,009785	0,225056
6,550	0,152672	0,009523	0,221364
6,600	0,151515	0,009269	0,217735
6,650	0,150376	0,009023	0,214168
6,700	0,149254	0,008785	0,210662
6,750	0,148148	0,008554	0,207215
6,800	0,147059	0,008330	0,203828
6,850	0,145985	0,008113	0,200500
6,900	0,144928	0,007903	0,197229
6,950	0,143885	0,007699	0,194015
7,000	0,142857	0,007501	0,190856
7,050	0,141844	0,007309	0,187753
7,100	0,140845	0,007123	0,184704
7,150	0,139860	0,006943	0,181709
7,200	0,138889	0,006768	0,178766
7,250	0,137931	0,006598	0,175875
7,300	0,136986	0,006433	0,173035
7,350	0,136054	0,006273	0,170245
7,400	0,135135	0,006118	0,167505
7,450	0,134228	0,005967	0,164813
7,500	0,133333	0,005821	0,162169
7,550	0,132450	0,005679	0,159572
7,600	0,131579	0,005541	0,157021
7,650	0,130719	0,005407	0,154515
7,700	0,129870	0,005277	0,152055
7,750	0,129032	0,005150	0,149638
7,800	0,128205	0,005027	0,147264
7,850	0,127389	0,004908	0,144933
7,900	0,126582	0,004792	0,142644
7,950	0,125786	0,004680	0,140395
8,000	0,125000	0,004570	0,138187
8,050	0,124224	0,004464	0,136019
8,100	0,123457	0,004360	0,133889
8,150	0,122699	0,004259	0,131798
8,200	0,121951	0,004162	0,129744
8,250	0,121212	0,004067	0,127727
8,300	0,120482	0,003974	0,125746
8,350	0,119760	0,003884	0,123801
8,400	0,119048	0,003796	0,121890
8,450	0,118343	0,003711	0,120014
8,500	0,117647	0,003628	0,118172
8,550	0,116959	0,003548	0,116279
8,600	0,116279	0,003469	0,114499
8,650	0,115607	0,003393	0,112750
8,700	0,114943	0,003318	0,111126
8,750	0,114286	0,003246	0,109443
8,800	0,113636	0,003175	0,107790
8,850	0,112994	0,003107	0,106166

Продолжение

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
8,900	0,112360	0,003040	0,104572
8,950	0,111732	0,002975	0,103005
9,000	0,111111	0,002911	0,101467
9,050	0,110497	0,002849	0,099956
9,100	0,109890	0,002789	0,098472
9,150	0,109290	0,002730	0,097015
9,200	0,108696	0,002673	0,095583
9,250	0,108108	0,002617	0,094177
9,300	0,107527	0,002563	0,092795
9,350	0,106952	0,002510	0,091438
9,400	0,106383	0,002458	0,090105
9,450	0,105820	0,002408	0,088796
9,500	0,105263	0,002359	0,087509
9,550	0,104712	0,002311	0,086245
9,600	0,104167	0,002264	0,085004
9,650	0,103627	0,002219	0,083784
9,700	0,103093	0,002174	0,082585
9,750	0,102564	0,002131	0,081408
9,800	0,102041	0,002089	0,080251
9,850	0,101523	0,002048	0,079114
9,900	0,101010	0,002007	0,077997
9,950	0,100503	0,001968	0,076900
10,000	0,100000	0,001930	0,075821
10,050	0,099502	0,001892	0,074761
10,100	0,099010	0,001856	0,073719
10,150	0,098522	0,001820	0,072696
10,200	0,098039	0,001785	0,071690
10,250	0,097561	0,001751	0,070701
10,300	0,097087	0,001718	0,069729
10,350	0,096618	0,001685	0,068774
10,400	0,096154	0,001653	0,067835
10,450	0,095694	0,001622	0,066912
10,500	0,095238	0,001592	0,066005
10,550	0,094787	0,001563	0,065113
10,600	0,094340	0,001534	0,064236
10,650	0,093897	0,001505	0,063374
10,700	0,093458	0,001478	0,062526
10,750	0,093023	0,001451	0,061693
10,800	0,092593	0,001424	0,060874
10,850	0,092166	0,001399	0,060068
10,900	0,091743	0,001373	0,059276
10,950	0,091324	0,001349	0,058497
11,000	0,090909	0,001325	0,057731
11,050	0,090498	0,001301	0,056977
11,100	0,090090	0,001278	0,056237
11,150	0,089686	0,001255	0,055508
11,200	0,089286	0,001233	0,054791
11,250	0,088889	0,001212	0,054086
11,300	0,088496	0,001191	0,053393
11,350	0,088106	0,001170	0,052710

Продолжение

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
11,400	0,087719	0,001150	0,052039
11,450	0,087336	0,001130	0,051379
11,500	0,086957	0,001110	0,050730
11,550	0,086580	0,001091	0,050091
11,600	0,086207	0,001073	0,049462
11,650	0,085837	0,001055	0,048843
11,700	0,085470	0,001037	0,048235
11,750	0,085106	0,001019	0,047636
11,800	0,084746	0,001002	0,047046
11,850	0,084388	0,000986	0,046466
11,900	0,084034	0,000969	0,045895
11,950	0,083682	0,000953	0,045333
12,000	0,083333	0,000938	0,044780
12,050	0,082988	0,000922	0,044236
12,100	0,082645	0,000907	0,043700
12,150	0,082305	0,000892	0,043172
12,200	0,081967	0,000878	0,042653
12,250	0,081633	0,000864	0,042142
12,300	0,081301	0,000850	0,041639
12,350	0,080972	0,000836	0,041143
12,400	0,080645	0,000823	0,040655
12,450	0,080321	0,000810	0,040175
12,500	0,080000	0,000797	0,039702
12,550	0,079681	0,000784	0,039236
12,600	0,079365	0,000772	0,038777
12,650	0,079051	0,000760	0,038325
12,700	0,078740	0,000748	0,037880
12,750	0,078431	0,000736	0,037442
12,800	0,078125	0,000725	0,037010
12,850	0,077821	0,000714	0,036585
12,900	0,077519	0,000703	0,036166
12,950	0,077220	0,000692	0,035754
13,000	0,076923	0,000681	0,035347
13,050	0,076628	0,000671	0,034947
13,100	0,076336	0,000661	0,034552
13,150	0,076046	0,000651	0,034164
13,200	0,075758	0,000641	0,033781
13,250	0,075472	0,000632	0,033403
13,300	0,075188	0,000622	0,033031
13,350	0,074906	0,000613	0,032665
13,400	0,074627	0,000604	0,032304
13,450	0,074349	0,000595	0,031948
13,500	0,074074	0,000586	0,031597
13,550	0,073801	0,000578	0,031251
13,600	0,073529	0,000569	0,030910
13,650	0,073260	0,000561	0,030574
13,700	0,072993	0,000553	0,030243
13,750	0,072727	0,000545	0,029916
13,800	0,072464	0,000537	0,029595
13,850	0,072202	0,000529	0,029277

Продолжение

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
13,900	0,071942	0,000522	0,028964
13,950	0,071685	0,000514	0,028656
14,000	0,071429	0,000507	0,028352
14,050	0,071174	0,000500	0,028052
14,100	0,070922	0,000493	0,027756
14,150	0,070671	0,000486	0,027465
14,200	0,070423	0,000479	0,027177
14,250	0,070175	0,000472	0,026893
14,300	0,069930	0,000466	0,026613
14,350	0,069686	0,000459	0,026338
14,400	0,069444	0,000453	0,026065
14,450	0,069204	0,000447	0,025797
14,500	0,068966	0,000441	0,025532
14,550	0,068729	0,000435	0,025271
14,600	0,068493	0,000429	0,025013
14,650	0,068259	0,000423	0,024759
14,700	0,068027	0,000417	0,024508
14,750	0,067797	0,000411	0,024261
14,800	0,067568	0,000406	0,024016
14,850	0,067340	0,000401	0,023775
14,900	0,067114	0,000395	0,023538
14,950	0,066890	0,000390	0,023303
15,000	0,066667	0,000385	0,023071
15,050	0,066445	0,000380	0,022843
15,100	0,066225	0,000375	0,022617
15,150	0,066007	0,000370	0,022395
15,200	0,065789	0,000365	0,022175
15,250	0,065574	0,000360	0,021958
15,300	0,065359	0,000355	0,021744
15,350	0,065147	0,000351	0,021533
15,400	0,064935	0,000346	0,021324
15,450	0,064725	0,000342	0,021118
15,500	0,064516	0,000337	0,020915
15,550	0,064309	0,000333	0,020714
15,600	0,064103	0,000329	0,020516
15,650	0,063898	0,000325	0,020321
15,700	0,063694	0,000321	0,020128
15,750	0,063492	0,000317	0,019937
15,800	0,063291	0,000313	0,019748
15,850	0,063091	0,000309	0,019563
15,900	0,062893	0,000305	0,019379
15,950	0,062696	0,000301	0,019197
16,000	0,062500	0,000297	0,019018
16,500	0,060606	0,000263	0,017343
17,000	0,058824	0,000244	0,015859
17,500	0,057143	0,000218	0,014539
18,000	0,055556	0,000196	0,013361
18,500	0,054054	0,000177	0,012307
19,000	0,052632	0,000160	0,011361
19,500	0,051282	0,000135	0,010510

Продолжение

x_D	$1/x_D$	$D_E(x_D)$	$D(x_D)$
20,000	0,050000	0,000122	0,009741
20,500	0,048780	0,000110	0,009046
21,000	0,047619	0,000100	0,008415
21,500	0,046512	0,000091	0,007841
22,000	0,045455	0,000083	0,007319
22,500	0,044444	0,000076	0,006842
23,000	0,043478	0,000070	0,006788
23,500	0,042553	0,000064	0,006416
24,000	0,041667	0,000059	0,006073
24,500	0,040816	0,000054	0,005757
25,000	0,040000	0,000050	0,005465

ЛИТЕРАТУРА

К главе 1.

1. *Gibbs J. W.*, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Yale University Press, New Haven, Conn., 1902.
2. *Fowler R. H.*, Statistical Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, 1st. ed. 1929, 2nd ed. 1936.
3. *Fowler R. H.*, *Guggenheim E. A.*, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1939. (Имеется перевод: *Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм*, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.)
4. *Tolman R. C.*, The Principles of Statistical Mechanics, Oxford University Press, London, 1938.
5. *Schrodinger E.*, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1964. (Имеется перевод первого издания: *Шредингер Э.*, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1948.)
6. *Sommerfeld A.*, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Academic Press, New York, 1964. (Имеется перевод *А. Зоммерфельд*, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, 1955.)
7. *Mayer J. E.*, *Mayer M. G.*, Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, New York, 1940. (Имеется перевод: *Дж. Майер, М. Геннерт-Майер*, Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
8. *Band W.*, Quantum Statistics, D. Van Nostrand. Co, New York, 1955.
9. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, «Статистическая физика», изд-во «Наука», М., 1964.
10. *Eyring H.*, *Henderson D.*, *Stover B. J.*, *Eyring E. M.*, Statistical Mechanics and Dynamics, John Wiley and Sons, New York, 1964.
11. *Slater J. C.*, Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill Book Co., New York, 1939.
12. *Fermi E.*, Molecules, Crystal and Quantum Statistics, W. A. Benjamin, New York, 1966.

К главе 2

В дополнение к литературе гл. 1:

13. *de Launay* в книге: «Solid State Physics», vol. 2, F. Seitz and D. Turnbull, Eds., Academic Press, New York, 1956, p. 219—303.
The Theory of Specific Heats and Lattice vibrations.
14. *Born M.*, *Huang K.*, Dynamical Theory of Grystall Lattices, Oxford, Clarendon Press, 1954. (Имеется перевод: *М. Борн, Хуань Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
15. *Daniels W. B.*, Proc. of Copenhagen Conference, ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, New York, 1963.

К главам 3 и 4.¹⁾

16. *Raimies S.*, The Wave Mechanics of Electrons in Solids, Nort-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1963.

¹⁾ Звездочкой отмечена литература, добавленная редактором. — Прим. ред.

17. *Smith R. A.*, Wave Mechanics of Crystalline Solids, Chapman and Hall, London, 1961.
18. *Wilson A. H.*, The Theory of Metals, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge, 1965. (Имеется перевод 1-го издания: *А. Вильсон*, Квантовая теория металлов, ОГИЗ, 1941.)
19. *Spenke E.*, Electronic Semiconductors, McGraw-Hill Book Co., New York, 1958.
20. *Ehrenberg W.*, Electric Conduction in Semiconductors and Metals, Oxford, Clarendon Press, 1958.
21. *Blatt F. J.*, Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill Book Co., New York, 1968. (Имеется перевод: *Ф. Блатт*, Физика электронной проводимости в твердых телах, изд-во «Мир», 1971.)
22. *Smith A. C., Janak J. F., Adler R. B.*, Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
23. *Cohen M. L., Heine V.* в книге: «Solid State Physics», vol. 24, eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1970. (Имеется перевод: *В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр*, Теория псевдопотенциала, изд-во «Мир», 1973.)
24. *Kamle K.*, Phys. Rev., **99**, 419 (1955).
25. *Fröhlich H.*, Proc. Roy. Soc., **A239**, 311 (1937).
- 26*. *Солимар Л.*, Туннельный эффект в сверхпроводниках и его применение, изд-во «Мир», 1974.

К главе 5.

27. *Кривоглаз М. А., Смирнов А. А.*, Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, М., 1958.
28. *Muto T., Takagi Y.* в книге: «Solid State Physics», vol. 1, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1955, p. 193—232. (Имеется перевод: *Т. Муто и Ю. Такаги*, Теория явлений упорядочения в сплавах, ИЛ, 1959.)
29. *Guttman L.* в книге: «Solid State Physics», vol. 3, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1956, p. 146—223.
30. *Norwell J. C., Als-Nielsen J.*, Phys. Rev., **B277** (1970).

К главам 6—9.

31. *Damask A. C., Dienes G. J.*, Point Defects in Metals, Gordon and Breach, New York, 1963. (Имеется перевод: *А. Дамаск, Дж. Динс*, Точечные дефекты в металлах, изд-во «Мир», 1966.)
32. *van Bueren H. G.*, Imperfections in Crystals, North-Holland Publishing Co., Amsterdam-Interscience, New York, 1960. (Имеется перевод: *Г. Ван Бюрен*, Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1962.)
33. *Girifalco L. A.*, Atomic Migration in Crystals, Blaisdell Publishing Co., New York, 1964.
34. *Shewman P. G.*, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1963. (Имеется перевод: *П. Шьюмон*, Диффузия в твердых телах, изд-во «Металлургия», М., 1966.)
35. *Girifalco L. A., Welch D. O.*, Point Defects and Diffusion in Strained Metals, Gordon and Breach, New York, 1967.
36. *Girifalco L. A.*, Diffusion in Solids at High Pressures in Metallurgical Society Conferences, vol. 22, Proceedings of IMD-TMS-AIME Conference in Dallas, Feb. 25—26, 1963, K. A. Gschneider, Jr., M. T. Hepworth and N. A. D. Parlee, eds., Gordon and Breach, New York, 1964.
37. *Eshelby J. D.* в книге: «Solid State Physics», vol. 3, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1956, p. 79—144. (Имеется перевод: *Дж. Эшелби*, Континуальная теория дислокаций, ИЛ, 1963.)

38. *Kroger F. A., Vink H. J.* в книге: «Solid State Physics», vol. 3, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1956, p. 310—435.
Relations Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids.
39. *Lazarus D.* в книге: «Solid State Physics», vol. 10, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1960. p. 71—126.
Diffusion in Metals.
40. *Peterson N. L.* в книге: «Solid State Physics», vol. 22, F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, eds., Academic Press, New York, 1968, p. 409—512.
Diffusion in Metals.
41. *Girifalco L. A.* Journ. Phys. Chem. Sol., **24**, 323 (1964).
Vacancy Concentration and Diffusion in Order-Disorder Alloys.
42. *Schoijet M., Girifalco L. A.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **29**, 481 (1968).
Theory of Diffusion in Ordered Alloys of the β -Brass Type.
43. *Schoijet M., Girifalco L. A.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **29**, 497 (1968).
Diffusion in Face-Centered Cubic Ordered Alloys.
44. *Schoijet M., Girifalco L. A.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **29**, 911 (1968).
Diffusion in Order-Disorder Alloys of the Face Centered Cubic AB_3 Alloy.
45. *Liu, G. C. T., Girifalco L. A., Maddin R.*, Phys. Stat. Sol., **31**, 303 (1969).
Quenched in Electrical Resistivity of Dilute Binary Alloys.
46. *Seeger A., Mehrer H.*, Proc. of the Julich Conference, September 1968, A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling and J. Diehl, eds., North-Holland Publishing Co., 1970.
Vacancies and Interstitials in Metals.
47. *Lidiard A. B.*, Phil. Mag., **5**, 1171 (1960).
The Influence of Solutes on Self-Diffusion in Metals.
48. *Howard R. E., Lidiard A. B.*, Rep. Prog. Phys., **27**, 161 (1964).
Matter Transport in Solids.
49. *Bass J.*, Phys. Rev., **137**, A765 (1965).
Quenched Resistance in Dilute Cold-Tin, Gold-Silver Alloys.
50. *Kuper A. B., Lazarus D., Manning J. R., Tomizuka C. T.*, Phys. Rev., **104**, 1536 (1956).
Diffusion in Ordered and Disordered Copper-Zinc.
51. *Chipman D., Warren B. E.*, Journ. Appl. Phys., **21**, 696 (1950).
X-Ray Measurement of Long Range Order in β -Brass.
52. *Glarebrough L. M.*, Acta Met., **5**, 413 (1957).
Internal Friction of β -Brass.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активность примеси абсолютная 281
Ангармоничность колебательная 127
Ансамблей статистика 341
Ансамбли 38, 39
Ансамбль канонический 38, 51, 55
— — — большой 38, 53
— — — и статистика частиц 79—81
— — — и термодинамика 45—53
— — — наиболее вероятное распределе-
ние 42
— микроканонический 38
— постоянного давления 58, 59, 237
Атома междоузельного термодинами-
ческий потенциал миграции 320
Атом мигрирующий 309
Атомных скачков вычисление частоты
в одномерной модели 309
— — — — — рамках теории многих
тел 313
— — по решетке в сплаве *AB* частота
331—335
Атомы междоузельные 257—260
- Бивакансии 256—260
Бивакансий вклад в коэффициент
сжимаемости 265
— концентрация 265, 283, 285, 286
- Вакансии 236, 245, 256—259
— образования внутренняя энергия
246
— — — объем 246
— — — потенциал 240
— — — теплоемкость при постоянном
давлении 246
— — — — — объеме 246
— — — энтальпия 246
— — — энтропия 246
Вакансий вклад в коэффициент теп-
лового расширения 264
— — — — — полный в коэффициент сжи-
маемости 265
— концентрация 238, 239, 263, 283,
284, 286
— — — средняя в сплаве *AB* 328
Вакантных узлов концентрация 284,
286
- Вектор волновой 139
Векторы решетки базисные 96
— — — — — обратной 96
Вероятность перемещения атома 302
Волны одномерные 88—97
Время релаксации характерное 183
- Газ идеальный 73
— фоонов 128
Гипотеза Грюнайзена 125—127
— о равенстве априорных вероятнос-
тей 42
Градиент температуры 175
График Аррениуса 249, 256
- Дефектов замещения концентрация
279—285
— — — — — точечных равновесие внутри
кристалла 285
— — — — — точечных вклад в коэффициент
теплового расширения 265
— — — — — теплоемкость 265
— — — — — потенциалы образования 292
— — — — — связи 292
Дефекты в упорядочивающихся спла-
вах 324—347
— замещения 270
— междоузельные 270, 291
— смешанные 270, 291
— точечные в разбавленных сплавах
267—298
Дислокационная структура кристалла
германия 22, 23
— — — — — меди 26, 27
Дислокационной структуры кристал-
лов статистическое описание 16—29
Диффузия в упорядочивающихся
сплавах 324—347
— — — — — по вакансиям 308
— — — — — междоузлиям 308
Диэлектрик 158, 159
Доноры 161
Дырка 157, 160
- Закон Видемана — Франца 189, 193
— — — — — распределения Максвелла—Больц-
мана 66, 67, 69

- Законы действующих масс 169
 — диффузии эмпирические 299
 — Фика 302, 304
 Зон образование 157
 Зона валентная 158, 169
 — запрещенная 156, 157
 — проводимости 157, 169
- Изотермическая сжимаемость 51
 Ионизация слабая 172, 173
- Квазиклассическое приближение 81
 Квантовые кристаллы 6—16
 Кинетические процессы в упорядочивающихся сплавах 324, 325
 Комплекс (квантовое состояние всего ансамбля) 40
 Комплексов вакансия — примесь концентрации 282, 283, 285, 286
 Конфигурационная статистическая сумма 85
 — энергия 218
 — энтропия 218
 Концентрация бивакансий 265, 283, 285, 286
 — вакансий 238, 239, 263, 283, 284, 286
 — вакантных узлов 284, 286
 — дефектов замещения 279—285
 — комплексов вакансия — примесь 282, 283, 285, 296
 — примесных пар 283, 286
 Коэффициент диффузии в β -латуни 335—340
 — сжимаемости 246—248
 — теплового расширения 51, 245—248
 — теплопроводности 192
 — Холла 196
 — — — в случае проводимости дырочной 201
 — — — — — электронной 201
 Коэффициенты диффузии 299, 300, 304, 305, 308, 322, 323
 — — — — — главные 301
 — — — — — кинетические 186
 Кристаллов простых статистическая термодинамика 87—131
 Критическая температура разупорядочения 234
- Масса электронная 133, 147
 Междоузельного атома термодинамический потенциал миграции 320
- Междоузельные атомы 257—260
 Метод Кирквуда 214
 — Лидьярда — Ховарда 273, 274, 278, 279
 — неопределенных множителей Лагранжа 345—347
 — статистико-кинетический 178—181
 Миграция атомов в простых кристаллах 299—323
 Модель гармоническая 87
 — Дебая 106—110
 Моновакансий вклад в коэффициент сжимаемости 265
- Неразличимые частицы 68
- Объем изображения 255
 — миграции вакансии 317
 — релаксированный 254
 Остаточное сопротивление закаленных разбавленных бинарных сплавов 287—291
 — — — закалки 288
 Осцилляторов эйнштейновских суперпозиции 105, 106
- Параметр порядка ближнего 207, 209, 210
 — — — — — дальнего 206, 207, 210, 223, 224
 Параметры точечных дефектов 262
 Переменные системы механические 34
 — — — — — немеханические 34
 Переход порядок — беспорядок 203—205, 359, 360
 Плотность полного заряда 152
 Поверхность Ферми 140
 Подход статистико-механический 35—38
 Полупроводник 158, 159
 — собственный 161, 162
 — с примесной проводимостью n -типа 161
 — — — — — p -типа 161
 Поля внешние 175—177
 Постоянные Грюнайзена 122, 126, 127
 Потенциал Гиббса 72, 74, 76, 257, 316
 — образования вакансии 240
 Поток тепла 186
 — электрического заряда 185, 186
 Правила квантования Бора — Зоммерфельда 83
 Предположение Грюнайзена 120, 123, 127, 255
 Приближение адиабатическое 87

- Приближение Брэга — Вильямса
 218—229, 234, 327, 332
 — гармоническое 88
 — квазиклассическое 81
 — квазихимическое 230—235
 — Кирквуда 229, 234
 — Стирлинга 62, 167, 217, 242, 278,
 348, 349
 — учитывающее второй момент 226—
 230
 — Эйнштейна 103
 Примесных пар концентрация 286
 Примесь акцепторная 165, 174
 — донорная 165, 173, 174
 Принцип детального равновесия 64
 — запрета Паули 66
 — микроскопической обратимости 64,
 65
 Принципы статистической механики
 33
 Проводимость дырочная 196, 198
 — электронная 196, 198, 199
 Процессы кинетические в упорядочи-
 вающихся сплавах 324, 325
- Равновесие точечных дефектов заме-
 щения внутри кристалла 285**
 Различные частицы 66
 Разложение по нормальным колеба-
 ниям (модам) 88—97
 Распределение Гаусса 242
- Самодиффузия 309**
 Свободная энергия 49, 51, 97, 225
 Свойства ферми-газа термодинамиче-
 ские 142
 Сжимаемость изотермическая 51
 Силовые постоянные 89
 Скачки атомов 305, 309, 313, 331
 Состояние системы, определение 33
 — механическое микроскопическое 35
 — термодинамическое 33, 34
 Состояния ансамбля 341
 Сплав, содержащий вакансии 325
 Сплавы упорядочивающиеся 202—235
 Средние по ансамблю 40—42
 Статистика ансамблей 341
 — Бозе — Эйнштейна 66, 67, 69, 129,
 343, 344
 — для электронного газа 134, 135
 — квазиклассическая 73
 — Максвелла — Больцмана 66, 67, 69,
 342
 — Ферми — Дирака 66—68, 343
 — частиц 65—71
- Статистика электронов в примесных
 полупроводниках 165—168
 Статистическая сумма 45, 50, 97
 — — изобарическая 59
 — — конфигурационная 85
 — — упорядочивающихся систем
 210—214
 — термодинамика простых кристал-
 лов 87—131
 Статистический вес 41
 — — дефектов замещения 272—279
 Структуры упорядочивающиеся 202,
 203
 Суммы и интегралы 350—354
 Сфера Ферми 140
- Температура Дебая 251**
 Теория Грюнайзена 128
 — Дебая 125
 — зонная 155—160
 — переноса электронов статистико-
 кинетическая 175—201
 — свободных электронов 132—174
 — Томаса — Ферми 151—155
 Тензора коэффициентов диффузии
 главные оси 301
 Теплоемкость Дебая 110—114, 116
 — образования вакансии при по-
 стоянном давлении 246
 — — — — объеме 246
 — общие выражения 100
 — при постоянном давлении 125, 248
 — — — — объеме 51, 52
 — Эйнштейна 116
 — электронная в металлах 146—148
 Теплопроводность 189—193
 Термодинамические свойства разбав-
 ленного сплава 295—298
 — уравнения в приближении Брэ-
 га — Вильямса 219
 — функции 245
 Термодинамический потенциал Гиб-
 бса 59
 — — кристалла 240, 241, 245, 295
 — — миграции междоузельного ато-
 ма 320
 — — образования бивакансии 283
 — — — комплекса примесь — вакан-
 сия 283
 — — — примесной пары 283
 — — растворения атома примеси 383
 — — системы 271
 Точечные дефекты в разбавленных
 сплавах 267—298
- Универсальная постоянная для всех
 ансамблей 57**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Вступительная статья	5
I. Квантовые кристаллы	6
II. Статистическое описание дислокационной структуры кристаллов	16
Литература	29
Предисловие автора	31
Глава 1. Принципы статистической механики	33
§ 1. Определение состояния	33
§ 2. Термодинамическое состояние	33
§ 3. Микроскопическое механическое состояние	35
§ 4. Цель статистико-механического подхода	35
§ 5. Ансамбли	38
§ 6. Средние по ансамблю	40
§ 7. Наиболее вероятное распределение для канонического ансамбля	42
§ 8. Канонический ансамбль и термодинамика	45
§ 9. Большой канонический ансамбль	53
§ 10. Ансамбль постоянного давления	58
§ 11. Флуктуации энергии	59
§ 12. Статистическая энтропия	61
§ 13. Статистика частиц	65
А. Случай Ферми — Дирака	68
Б. Случай Бозе — Эйнштейна	69
В. Случай Максвелла — Больцмана	69
§ 14. Статистика частиц и термодинамика	71
§ 15. Идеальный газ	73
§ 16. Большой канонический ансамбль и статистика частиц	79
§ 17. Квазиклассическое приближение	81
Глава 2. Статистическая термодинамика простых кристаллов	87
§ 1. Гармоническая модель	87
§ 2. Одномерные волны и разложение по нормальным колебаниям (модам)	88
§ 3. Статистическая сумма и свободная энергия кристалла в гармоническом приближении	97
§ 4. Общие выражения для теплоемкости	100
§ 5. Приближение Эйнштейна	103
§ 6. Суперпозиция эйнштейновских осцилляторов	105
§ 7. Модель Дебая	105
§ 8. Энергия Дебая и теплоемкость	110
§ 9. Соотношение между характеристическими температурами Эйнштейна и Дебая	114
§ 10. Сравнение теории Дебая с экспериментом	116
§ 11. Уравнение состояния	119
§ 12. Теплоемкость при постоянном давлении	125
§ 13. Теория Дебая и гипотеза Грюнайзена	125
§ 14. Колебательная аангармоничность	127
§ 15. Газ фононов	128

Глава 3. Теория свободных электронов	132
§ 1. Свободные электроны в металлах	132
§ 2. Выбор статистики для электронного газа	134
§ 3. Распределение свободных электронов	135
§ 4. Термодинамические свойства ферми-газа	142
§ 5. Электронная теплоемкость в металлах	146
§ 6. Уравнение состояния газа свободных электронов	148
§ 7. Теория Томаса — Ферми для поля точечного заряда	151
§ 8. Зонная теория и электроны в твердых телах	155
§ 9. Примесные уровни в полупроводниках	160
§ 10. Распределение электронов в собственных полупроводниках	161
§ 11. Статистика электронов в примесных полупроводниках	165
§ 12. Законы действующих масс для примесных полупроводников	169
§ 13. Связь между уровнем Ферми и концентрацией примесей	172
Глава 4. Статистико-кинетическая теория переноса электронов	175
§ 1. Свободные электроны во внешних полях и при наличии градиента температуры	175
§ 2. Статистико-кинетический метод	178
§ 3. Кинетическое уравнение Больцмана	181
§ 4. Формальное определение потоков	185
§ 5. Электропроводность	186
§ 6. Теплопроводность и закон Видемана — Франца	189
§ 7. Изотермический эффект Холла	193
§ 8. Электропроводность в полупроводниках с собственной проводимостью	196
Глава 5. Упорядочивающиеся сплавы	202
§ 1. Упорядочивающиеся структуры	202
§ 2. Переход порядок — беспорядок	203
§ 3. Описание степени порядка	205
§ 4. Статистическая сумма упорядочивающихся систем	210
§ 5. Метод Кирквуда	214
§ 6. Приближение Брэгга — Вильямса	218
§ 7. Приближение, учитывающее второй момент	226
§ 8. Квазихимическое приближение	230
Глава 6. Вакансии и междоузельные атомы в моноатомных кристаллах	236
§ 1. Введение и выбор ансамбля	236
§ 2. Концентрация вакансий	238
§ 3. Термодинамический потенциал кристалла	241
§ 4. Вакансии и термодинамические функции	245
§ 5. Функции, характеризующие образование вакансий	249
§ 6. Вакансии, бивакансии и междоузельные атомы	256
§ 7. Некоторые числовые результаты	262
Глава 7. Точечные дефекты в разбавленных сплавах	267
§ 1. Общие замечания и введение	267
§ 2. Статистический вес дефектов замещения	272
§ 3. Концентрация дефектов замещения	279
§ 4. Равновесие точечных дефектов замещения внутри кристалла	285
§ 5. Остаточное сопротивление закаленных разбавленных бинарных сплавов	287
§ 6. Общая теория, включающая междоузельные дефекты и дефекты смешанного типа	291
§ 7. Термодинамические свойства разбавленного сплава	295

Глава 8. Миграция атомов в простых кристаллах	299
§ 1. Эмпирические законы диффузии	299
§ 2. Вероятность перемещения атома и законы Фика	302
§ 3. Скачки атомов по решетке и коэффициент диффузии	305
§ 4. Вычисление частоты атомных скачков в одномерной модели	309
§ 5. Вычисление частоты атомных скачков в рамках теории многих тел	313
§ 6. Коэффициент диффузии	322
Глава 9. Дефекты и диффузия в упорядочивающихся сплавах	324
§ 1. Кинетические процессы в упорядочивающихся сплавах	324
§ 2. Описание порядка в сплаве, содержащем вакансии	325
§ 3. Средняя концентрация вакансий в сплаве AB	328
§ 4. Частота скачков атомов по решетке в сплаве AB	331
§ 5. Коэффициент диффузии в β -латуни	335
Приложение I. Комбинаторные задачи в статистической механике	341
А. Статистика ансамблей	341
Б. Статистика Максвелла — Больцмана	342
В. Статистика Ферми — Дирака	343
Г. Статистика Бозе — Эйнштейна	343
Приложение II. Метод неопределенных множителей	345
Приложение III. Приближение Стирлинга	348
Приложение IV. Суммы и интегралы	350
Приложение V. Фермиевские интегралы	355
Приложение VI. Ферромагнетизм и переходы типа порядок — беспорядок	359
Приложение VII. Функции Эйнштейна	361
Приложение VIII. Дебаевские функции энергии и теплоемкости	365
Литература	373
Предметный указатель	376